PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 15. Mai 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Johannes Stark. S. 321.

Abhandlungen:

F. Matossi, Temperatur- und Koppelungseinflüsse auf die Intensität ultraroter Oberschwingungen. S. 323.

E. Fischer und F. Rogowski, Dipolmomente, insbesondere von Anthrachinonderivaten, mit Betrachtung des innermolekularen Induktionseffektes. S. 331.

A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto, Einfluß der Molekülform auf die dielektrische Relaxation. S. 337.

E. Fischer und F. C. Frank, Dielektrische Relaxation von Molekülen mit frei drehbaren Dipolgruppen. S. 345.

Besprechungen:

M. Bachmann, Tafeln über Abkühlungsvorgänge einfacher Körper. S. 352.

Grimsehl - Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. II. Teil I. S. 353.

H. Hartmann, Max Planck als Mensch und Denker. S. 353.

H. H. Kritzinger und Fr. Stuhlmann, Artillerie und Ballistik in Stichworten. S. 353.

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1937. S. 354.

A. Schwaiger, Der Schutzbereich von Blitzableitern. S. 354.

W. Späth, Physik der mechanischen Werkstoffprüfung. S. 354.

E. L. E. Wheatcroft, Gaseous Electric Conductors. S. 355.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1939. S. 355.

Nachrichten. S. 356.

JOHANNES STARK

Am 15. April 1939 beging der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Universitätsprofessor Dr. Johannes Stark, seinen 65. Geburtstag und scheidet mit Ablauf dieses Monats nach einer sechsjährigen kampf- und arbeitsreichen Zeit aus dem Dienst der Reichsanstalt aus.

Es ist das besondere Verdienst des Reichsministers Dr. Frick, kurz nach dem nationalsozialistischen Umschwung an die Spitze der größten wissenschaftlich-technischen Reichsbehörde den Mann berufen zu haben, der wie kein anderer in der Lage war, in der Zeit des gewaltigsten geistigen Umbruchs dem nationalsozialistischen Gedanken auf dem Gebiete der Wissenschaft zum Durchbruch zu verhelfen. Danach beschränkten sich die Aufgaben, die dem Präsidenten Stark mit dieser Berufung gestellt waren, nicht allein auf die Leitung der Behörde, sondern für den Kämpfer Stark galt es, in dieser einflußreichen Stellung das in die Tat umzusetzen, was er in vielen Schriften während seines langjährigen politischen Kampfes gefordert hatte: Die Befreiung der deutschen Naturforschung von dem jüdischen Einfluß. Für die Reichsanstalt war sein Ziel, „auch die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in den Dienst des ganzen deutschen Volkes zu stellen und an der Hebung der Kultur und des Wohlstandes mitzuarbeiten". Er knüpft mit diesen Worten an die noch heute gültigen Ausführungen des großen deutschen Physikers Werner von Siemens an, wonach „die Begünstigung der naturwissenschaftlichen Forschung in eminentem Grade eine Förderung der materiellen Interessen eines Landes ist! Diese meist unbewußte Erkenntnis mag wesentlich dazu beitragen, daß die naturwissenschaftliche Entdeckung dem Lande, dem sie entstammt, überall zur hohen Ehre gereicht. Nicht die wissenschaftliche Bildung, sondern die wissenschaftliche Leistung weist einer Nation die Ehrenstellung unter den Kulturvölkern an".

Bald nach Übernahme der Leitung der Reichsanstalt drängte sich Stark die Erkenntnis auf, daß in der Kriegs- und Nachkriegszeit die Reichsanstalt auf manchen wichtigen Gebieten hinter der Entwicklung der Wissenschaft und Technik zurückgeblieben war, und damit auch die Notwendigkeit, diese Entwicklung aufzuholen und die Reichsanstalt in den Stand zu setzen, die ihr vom Staat zugewiesenen Aufgaben zum Wohle des ganzen Volkes zu erfüllen. Besonders der von Stark angestellte Vergleich der den Schwesteranstalten in anderen Ländern zur Verfügung stehenden Mittel mit denen der Reichsanstalt ließ die vernachlässigte Entwicklung der Behörde eindeutig erkennen. Vor allem der Mangel an räumlicher Ausdehnungsmöglichkeit veranlaßte Stark, den Neubau der Reichsanstalt intensiv zu betreiben. Wenn es ihm auch erst in der letzten Zeit seiner Präsidentschaft möglich gewesen ist, den Neubau der Reichsanstalt sicherzustellen, so hat er doch in der Zwischenzeit eine ausreichende Übergangslösung geschaffen. Das Gebäude in der Franklinstraße wurde hinzugemietet, ebenso Räume im Hochhaus am Knie, und das in Berlin-Baumschulenweg gelegene Grundstück der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde der Reichsanstalt zum Ausbau von Laboratoriumsräumen überlassen. Hierdurch war es Stark möglich, neue Arbeitsgebiete in der Reichsanstalt aufzunehmen, wie die neuzeitliche Akustik, Schmiertechnik, Härte und Festigkeit, Schweltechnik, Kolorimetrie und Kraftstoffprüfung. Wesentlich erweitert wurden die Laboratorien für Hochfrequenz, Feinmechanik und Physikalische Chemie und das Röntgenlaboratorium.

Neben dieser oft nicht leichten organisatorischen Tätigkeit hat Stark auch die wissenschaftliche Seite seines Amtes nicht vernachlässigt; vielmehr hat er mit Freude und Tatkraft nach der langjährigen Entbehrung wissenschaftlicher Hilfsmittel – er hat viele Jahre in dem Keller seiner Wohnung experimentieren müssen – seine wissenschaftlichen Forschungen wieder aufgenommen. Er hat in den 6 Jahren seiner Tätigkeit eine sehr große Zahl wissenschaftlicher Arbeiten der Reichsanstalt angeregt und lebhaften Anteil bei der Durchführung genommen. Im einzelnen sind sie nicht aufzuführen, es seien nur die Arbeitsgebiete angegeben. Es handelt sich um die zur Zeit im Vordergrund der physikalischen Entwicklung stehenden Gebiete der Physik, wie Atombau, Supraleitfähigkeit, Atomstrahlen und Radioaktivität. Alle die Mitarbeiter, die durch ihre wissenschaftliche Arbeit mit Stark in enge Berührung gekommen sind, werden sich mit Freude und Dankbarkeit an diese Zeit fruchtbarer Tätigkeit erinnern.

Allein, auch die wissenschaftliche und organisatorische Tätigkeit konnten in diesen 6 Jahren die Arbeitskraft Starks nicht ganz ausfüllen; vielmehr hat er auch den politischen Kampf um die Befreiung der deutschen Wissenschaft vom jüdischen Geist in Wort und Schrift weitergeführt. Hierzu trieb ihn eine innere Verpflichtung, hat doch keinen wie ihn die ganze Schwere der jüdischen Herrschaft getroffen.

Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß Stark durch die in 6 Jahren härtester Arbeit und Sorge hervorgebrachten Leistungen die bei seiner Berufung auf ihn gesetzten Hoffnungen aller deutschgesinnten Naturforscher voll und ganz erfüllt hat.

Unsere besten Glückwünsche begleiten ihn auf seinem weiteren Lebensweg.

Oberregierungsrat Dr. H. Beuthe

Berlin-Charlottenburg,
Physikalisch-Technische Reichsanstalt

ABHANDLUNGEN

Temperatur- und Koppelungseinflüsse auf die Intensität ultraroter Oberschwingungen

Von Frank Matossi

Inhalt: Problemstellung — Dispersionstheorie gekoppelter Oszillatoren — Intensitätsverhältnisse in den Oberschwingungen — Temperaturabhängigkeit der Oberschwingungen — Zusammenfassung.

1. Problemstellung

Die Silikate, deren ultrarotes Spektrum seit einigen Jahren Gegenstand systematischer Untersuchungen ist[1]), sind bekanntlich dadurch ausgezeichnet, daß die tetraedrischen SiO_4-Gruppen, die in allen Silikaten enthalten sind, unter Umständen miteinander eng verkoppelt sind, und zwar derart, daß einzelne Sauerstoffatome je zwei Tetraedern gemeinsam sind. Diese enge Verkoppelung legt die Frage nahe, ob und wie diese Koppelung der schwingenden Atomgruppen von Einfluß auf die Intensität der Eigenschwingungen ist. In der Tat weist das ultrarote Spektrum der Silikate Anomalien auf, die möglicherweise Koppelungseinflüssen zuzuschreiben sind.

Normalerweise nimmt die Intensität von Oberschwingungen mit deren Ordnungszahl stark ab; größenordnungsmäßig verringern sich die maximalen Absorptionskoeffizienten zweier aufeinanderfolgender Oberschwingungen um zwei Zehnerpotenzen. Im Absorptionsspektrum des Aquamarins dagegen, der sich durch eine besonders enge Verknüpfung von SiO_4-Tetraedern zu einem Sechserring auszeichnet, ist eine Ausnahme von dieser Intensitätsregel beobachtet worden: Die Duodezime der kurzwelligen aktiven Eigenfrequenz tritt im Spektrum eher stärker auf als die zugehörige Oktave. Nun ist zwar der Aquamarin etwas wasserhaltig (etwa 1 Proz. nach der Fundortanalyse), so daß sich gerade an der Stelle der Duodezime bei 3 μ eine Wasserbande überlagern kann. Nach Erfahrungen an andern wasserhaltigen Kristallen, wie etwa Glimmer, dürfte deren Intensität aber nicht ausreichen, das Intensitätsverhältnis derart zu verfälschen. Man kann die Anomalie auch so ausdrücken, daß die Oktave eine zu geringe Intensität besitzt. Dafür spricht der im Vergleich zu andern Spektren niedrige Absorptionskoeffizient von $2 \cdot 10^{-4}$ für die Oktave, während im allgemeinen Werte von $30 \cdot 10^{-4}$ und mehr üblich sind. Wenn auch die genannte Beobachtung der Anlaß gewesen ist, die Koppelung von Oszillatoren in Betracht zu ziehen[1]), so sind natürlich die nachfolgenden Überlegungen unabhängig von dieser äußeren Veranlassung.

Um die Absorption in den Oberschwingungen zu berechnen, ist die Dispersionstheorie gedämpfter anharmonischer gekoppelter Oszillatoren durchzuführen. Dabei beschränken wir uns auf die Koppelung zweier linearer Oszillatoren, was für die grundsätzlichen Ergebnisse ohne Bedeutung sein dürfte. Bezüglich der Art der Rechnung schließe ich mich im wesentlichen an eine Arbeit von Kallmann und Gordon[2]) an, die den anharmonischen linearen Oszillator ohne Dämpfung behandelt haben, und das Auftreten anomaler Dispersion bei Oberschwingungen weitgehend geklärt haben.

Um das Ergebnis der Rechnung vorwegzunehmen: Es besteht tatsächlich die Möglichkeit, daß bei gekoppelten Oszillatoren die Intensität der Oberschwingungen vom Normalfall abweichen kann, daß insbesondere bei so enger Koppelung wie etwa in den Silikaten die Intensität der Oktave zu gering sein kann. Darüber hinaus ergeben sich weitere Aussagen über das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der infolge der Koppelung in ein Dublett aufgespaltenen Oberschwingungen und über die Temperaturabhängigkeit der Absorption, die mit der Erfahrung im Einklang stehen und die Möglichkeit bieten, die Stärke der anharmonischen Bindung zahlenmäßig zu erfassen[3]).

1) Cl. Schaefer, F. Matossi und K. Wirtz, Zeitschr. f. Phys. **89**, 210, 1934; F. Matossi und H. Krüger, Zeitschr. f. Phys. **99**, 1, 1936; F. Matossi und O. Bronder, Zeitschr. f. Phys. **111**, 1, 1938.

1) Grundsätzlich besteht noch die Möglichkeit, die geringe Intensität der Oktave auf besondere Auswahlregeln zurückzuführen, doch ist in unserem Fall dafür bisher kein Anhaltspunkt vorhanden.

2) H. Kallmann und W. Gordon, Ann. d. Phys. **70**, 121, 1923.

3) Die vorliegende Arbeit berührt sich eng mit einer Abhandlung von R. Mecke (Zeitschr. f. Phys. **99**, 217, 1936), in der der Koppelungseinfluß mittels wellenmechanischer Störungsrechnung behandelt wird. Die Intensitätsfrage wird dort aber nur andeutungsweise behandelt, und zwar nur für den Fall sehr geringer Koppelung, der für die Hydridspektren wichtig ist. In diesem Fall (Koppelungseinfluß klein gegen Anharmonizitätseinfluß) treten Besonderheiten auf, die uns hier nicht interessieren. Wir behandeln also hier nur den Fall der Koppelungsaufspaltung, vernachlässigen daher die von Mecke betrachtete Aufspaltung der Oberschwingungen in Haupt- und Nebenbanden infolge Aufhebung einer Entartung. Das ist erlaubt, da im einen Grenzfall (feste Koppelung) die Koppelungsaufspaltung die wesentlich größere ist und im anderen Grenzfall die Nebenbanden nach Mecke vernachlässigbare Intensität besitzen.

2. Dispersionstheorie gekoppelter Oszillatoren

Die Dispersionstheorie wird in der üblichen Weise durchgeführt. Man löst die Bewegungsgleichungen der Oszillatoren und mittelt über die Phasen der verschiedenen Oszillatoren. Das mittlere Moment ist proportional der äußeren periodischen Kraft; der Proportionalitätsfaktor liefert bis auf konstante Faktoren den Wert von $\mathfrak{n}^2 - 1$ ($\mathfrak{n} = n - ik$), wo n der Brechungsindex, k der Absorptionskoeffizient ist.

Wir gehen aus von der Energie zweier untereinander gleicher linearer anharmonischer Oszillatoren (Massen μ, Koordinaten q_1 und q_2):

$$E = \frac{\mu}{2}(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \mu'\dot{q}_1\dot{q}_2 + \frac{\varkappa}{2}(q_1^2 + q_2^2) + \varkappa' q_1 q_2 + \alpha(q_1^3 + q_2^3) - c(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})q_1 . \qquad (1)$$

($\varkappa$ Konstante der harmonischen Bindung, $\varkappa'$ und μ' Koppelungsfaktoren für potentielle und kinetische Energie, α Konstante der anharmonischen Bindung). Das letzte Glied ist die Energie einer äußeren periodischen Kraft (Einstrahlung mit der Frequenz ω). Dabei wird angenommen, daß diese ausschließlich auf den einen Oszillator q_1 direkt einwirke und der andere nur durch die Koppelung mit dem ersten ihrer Wirkung unterliege. Das dürfte den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechen als eine gleichmäßige Erregung beider Oszillatoren durch die einfallende Strahlung, da ja von einem Lichtquant in einem Elementarakt nur ein einziges Molekül angeregt werden kann. Es ist aber leicht, jedes beliebige Anregungsverhältnis der beiden Oszillatoren in die Rechnung einzuführen. Das Ergebnis der Rechnung ändert sich dabei in den uns später interessierenden Gliedern nicht.

Die Einführung auch eines Koppelungsgliedes der kinetischen Energie ist einerseits zugunsten der Allgemeinheit der Rechnung geschehen; anderseits hat dies modellmäßige Bedeutung: In dem mechanischen Analogon zweier gekoppelter Pendel entspricht der Fall reiner potentieller Koppelung ($\mu' = 0$) zwei getrennten Pendeln, die durch eine Feder miteinander gekoppelt sind, dem Fall der kinetischen Koppelung ($\varkappa' = 0$) entspricht das Doppelpendel, bei dem das eine Pendel an die schwingende Masse des anderen angehängt ist. Letzteres kann als Analogon für die Koppelung der SiO_4-Tetraeder durch gemeinsame Sauerstoffatome angesehen werden, so daß man erwarten kann, daß sich eine Sonderstellung der Silikate durch den Einfluß von μ' beschreiben lassen dürfte.

Wie es bei der Behandlung gekoppelter Schwingungen üblich ist, führen wir virtuelle Oszillatoren Q_1 und Q_2 durch die Gleichungen ein:

$$Q_1 = \frac{q_1 + q_2}{2}, \qquad Q_2 = \frac{q_1 - q_2}{2} . \qquad (2)$$

In den neuen Koordinaten schreiben sich die Bewegungsgleichungen der beiden virtuellen Oszillatoren, wenn außer Koppelung und anharmonischer Bindung noch die Reibung in Rechnung gesetzt wird (ϱ = Reibungskoeffizient), in der Form:

$$\left.\begin{aligned}(\mu + \mu')\ddot{Q}_1 + \varrho\dot{Q}_1 + (\varkappa + \varkappa')Q_1 + 3\alpha(Q_1^2 + Q_2^2) &= \frac{c}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\\ (\mu - \mu')\ddot{Q}_2 + \varrho\dot{Q}_2 + (\varkappa - \varkappa')Q_2 + 6\alpha Q_1 Q_2 &= \frac{c}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) .\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Diese Gleichungen sind nur näherungsweise lösbar. In erster Näherung ($\alpha = 0$) ergeben die Lösungen die bekannten Hauptschwingungen ω_1 und ω_2 gekoppelter harmonischer Oszillatoren:

$$\left.\begin{aligned}Q_1^0 &= A_1 e^{i\omega_1 t - \delta_1 t + \eta_1} + A_1' e^{-i\omega_1 t - \delta_1 t + \eta_1} + B_1 e^{i\omega t} + B_1' e^{-i\omega t}\\ Q_2^0 &= A_2 e^{i\omega_2 t - \delta_2 t + \eta_2} + A_2' e^{-i\omega_2 t - \delta_2 t + \eta_2} + B_2 e^{i\omega t} + B_2' e^{-i\omega t} .\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

In der üblichen Weise erhält man:

$$\left.\begin{aligned}&A_1 = A_2 = \text{const}, \qquad B_1 = \frac{\frac{c}{2}}{a + a' + ib}, \qquad B_2 = \frac{\frac{c}{2}}{a - a' + ib},\\ &\text{wo}\quad a = \varkappa - \mu\omega^2, \qquad a' = \varkappa' - \mu'\omega^2, \qquad b = \varrho\omega ;\\ &A', B' \text{ konjugiert komplex zu } A, B .\\ &\omega_1^2 = \frac{\varkappa + \varkappa'}{\mu + \mu'} - \frac{\varrho^2}{4(\mu + \mu')^2}, \qquad \omega_2^2 = \frac{\varkappa - \varkappa'}{\mu - \mu'} - \frac{\varrho^2}{4(\mu - \mu')^2},\\ &\delta_1 = \frac{\varrho}{2(\mu + \mu')}, \qquad \delta_2 = \frac{\varrho}{2(\mu - \mu')} .\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Die Integrationskonstanten φ_1 und φ_2 sind willkürlich und haben für jeden individuellen Oszillator des Mediums andere Werte. Über sie wird im Endresultat gemittelt[1]). Die Nenner der Koeffizienten B_1 und B_2 liefern Resonanz für $\omega = \omega_1$ bzw. ω_2. Es soll im folgenden angenommen werden, daß die Reibung so gering ist, daß im allgemeinen in ω_1 und ω_2 die Glieder mit ϱ gestrichen werden dürfen.

Wie Kallmann und Gordon gezeigt haben, muß man für die folgenden Rechnungen die freien Schwingungen beibehalten und darf sie nicht etwa deshalb fortlassen, weil sie gedämpft seien. Daß man tatsächlich nur dann selektive Absorption an der Stelle $2\omega_0$ erwarten kann, wenn auch die freien Schwingungen mit der Frequenz ω_0 angeregt sind, kann man in der folgenden Weise einsehen: Man muß ja verlangen; daß die Frequenzen maximaler Absorption auch im Emissionsspektrum vorhanden sind. Eine selektive Emission bei $2\omega_0$ ist aber nur möglich, wenn die Grundschwingung ω_0 mit endlicher Amplitude im Emissionspektrum als selektives Maximum vertreten ist, mit anderen Worten, wenn die Temperatur so hoch ist, daß ω_0 merklich angeregt ist. (Eine unmittelbare Anregung von $2\omega_0$ durch die erregende Frequenz selbst, ohne daß $2\omega_0$ im Wärmespektrum vorhanden wäre, ist als unendlich klein anzusehen; nur unter dieser Voraussetzung — Wirkung der äußeren Kraft klein gegenüber den thermischen Schwingungen oder $B \ll 1$ — ist bekanntlich die gewöhnliche Definition des Brechungsindex möglich.) Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Absorption bei $2\omega_0$ mit der Temperatur zunehmen muß, was die Rechnung bestätigen wird. Wenn nun zwar die Temperatur genügend hoch wäre, aber z. B. durch äußere Störungen ein zu schnelles Abklingen[2]) von ω_0 bewirkt wird, könnte eine starke selektive Absorption bei $2\omega_0$ nicht erwartet werden, da dann weder ω_0 noch $2\omega_0$ in der Fourieranalyse des Wärmespektrums eine ausgezeichnete Rolle spielen werden. Für solche Medien würden die hier vorgetragenen Rechnungen keine Gültigkeit haben. Dasselbe ist auch dann der Fall, wenn die Phasen der freien Schwingungen zu schnell wechseln, so daß schon in (4) über die Phasen gemittelt werden müßte, womit der Einfluß von ω_0 verschwinden würde, während wir die Mittelung erst im Endresultat (12) vornehmen. Ob es solche Fälle gibt, bei denen die „Relaxation" des Einschwingens sich bemerkbar macht, etwa dadurch, daß die Intensität der Oberschwingungen bei sehr hohem Druck sehr stark abnimmt, vermag nur der Versuch zu entscheiden. Die bisherigen Erfahrungen lassen nicht darauf schließen.

Nach dieser Einschaltung gehen wir zur weiteren Durchführung der Rechnung über. Berücksichtigt man in der nächsten Näherung in (3) die Glieder mit α, so sieht man zunächst, daß diese quadratischen Glieder, die das Auftreten von Oberschwingungen bedingen, für die beiden Oszillatoren nicht die gleiche Form haben. Es ist daher schon ohne Rechnung verständlich, daß sich qualitativ ein Unterschied in der Intensität der Oberschwingungen von Q_1 und Q_2 ergeben muß. Ferner wird die Intensität jeder Oberschwingung von der normalen eines ungekoppelten Oszillators abweichen, da zu der Bewegungsgleichung eines einzigen anharmonischen Oszillators Zusatzglieder getreten sind, nämlich $3\alpha Q_2^2$ in der ersten und $6\alpha Q_1 Q_2 - 3\alpha Q_2^2$ in der zweiten Gleichung (3). Die genaue Rechnung wird diese Vermutungen bestätigen. Es fällt weiter auf, daß die beiden virtuellen Oszillatoren Q_1 und Q_2, die in erster Näherung ungekoppelt sind, durch die quadratischen Glieder auch ihrerseits verkoppelt werden. — In bekannter Weise wird nun die Lösung erster Näherung in das anharmonische Glied eingesetzt. Dabei treten Glieder mit folgenden Exponentialfunktionen auf:

$$\left.\begin{aligned} &\text{in } Q_1^{0\cdot 2} + Q_2^{0\cdot 2}: \; e^{2(i\omega_1 - \delta_1)t},\quad e^{2(i\omega_2 - \delta_2)t},\quad e^{-2\delta_1 t},\quad e^{-2\delta_2 t},\quad e^{2i\omega t},\quad e^{[i(\omega+\omega_1)-\delta_1]t},\\ &\qquad e^{[i(\omega-\omega_1)-\delta_1]t},\quad e^{[i(\omega+\omega_2)-\delta_2]t},\quad e^{[i(\omega-\omega_2)-\delta_2]t},\quad \text{const};\\ &\text{in } Q_1^0 Q_2^0: \; e^{2i\omega t},\quad e^{[i(\omega+\omega_1)-\delta_1]t},\quad e^{[i(\omega-\omega_1)-\delta_1]t},\quad e^{[i(\omega+\omega_2)-\delta_2]t},\quad e^{[i(\omega-\omega_2)-\delta_2]t},\\ &\qquad e^{[i(\omega_1+\omega_2)-(\delta_1+\delta_2)]t},\quad e^{[i(\omega_1-\omega_2)-(\delta_1+\delta_2)]t},\quad \text{const} \end{aligned}\right| \quad (6)$$

und die dazu konjugiert komplexen Glieder. — Die Differentialgleichungen (3) werden bei Berücksichtigung von (6) durch folgenden Ansatz gelöst (zweite Näherung):

$$\left.\begin{aligned} Q_1^1 &= A_1 e^{(i\omega_1 - \delta_1)t} + B_1 e^{i\omega t} + C_1 e^{2(i\omega_1 - \delta_1)t} + D_1 e^{2(i\omega_2 - \delta_2)t} + E_1 e^{-2\delta_1 t} + F_1 e^{-2\delta_2 t} + G_1 e^{2i\omega t}\\ &\quad + H_1 e^{[i(\omega+\omega_1)-\delta_1]t} + I_1 e^{[i(\omega-\omega_1)-\delta_1]t} + K_1 e^{[i(\omega+\omega_2)-\delta_2]t} + L_1 e^{[i(\omega-\omega_2)-\delta_2]t}\\ &\quad + P_1 + \text{konjugiert komplexe Glieder},\\ Q_2^1 &= A_2 e^{(i\omega_2 - \delta_2)t} + B_2 e^{i\omega t} + G_2 e^{2i\omega t} + H_2 e^{[i(\omega+\omega_1)-\delta_1]t} + I_2 e^{[i(\omega-\omega_1)-\delta_1]t} + K_2 e^{[i(\omega+\omega_2)-\delta_2]t}\\ &\quad + L_2 e^{[i(\omega-\omega_2)-\delta_2]t} + M_2 e^{[i(\omega_1+\omega_2)-(\delta_1+\delta_2)]t} + O_2 e^{[i(\omega_1-\omega_2)-(\delta_1+\delta_2)]t}\\ &\quad + P_2 + \text{konjugiert komplexe Glieder}. \end{aligned}\right| \quad (7)$$

1) Da die Ergebnisse der Zwischenrechnung im einzelnen unabhängig von φ sind, lassen wir φ der Kürze halber im allgemeinen fort. — 2) D. h., zu schnell gegenüber der Einstellzeit des erzwungenen Schwingungsvorgangs.

Darin haben A und B ihre alte Bedeutung. Die Glieder mit $e^{i\omega t}$, die zur Berechnung der Dispersion und Absorption dienen, enthalten daher noch keine Resonanznenner, die einer Oberschwingung entsprechen. Man muß deshalb eine Näherung weitergehen. Die elementare, aber etwas langwierige Rechnung soll hier nur angedeutet werden.

Setzt man wie vorher die Lösung (7) in das anharmonische Glied ein, so erhält man unter den verschiedenen sich ergebenden Gliedern eines mit dem Exponentialfaktor $e^{i\omega t}$. Dieses setzt sich zusammen aus einer Kombination derjenigen Glieder, die in Q_1^1 und Q_2^1 enthalten sind und in denen neben dem Resonanzfaktor B nun auch andere Faktoren auftreten, die für die Resonanz an der Stelle der Oktave wesentlich sein werden. In den anharmonischen Gliedern der Differentialgleichung (3), $Q_1^{1\,2} + Q_2^{1\,2}$ und $2\,Q_1^1\,Q_2^1$ lautet das für n maßgebende Exponentialglied:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{in } Q_1^{1\,2} + Q_2^{1\,2}\text{:}\quad 2e^{i\omega t}\{B_1(E_1e^{-2\delta_1 t} + F_1e^{-2\delta_2 t}) + A_1'H_1e^{-2\delta_1 t} + A_1H_1e^{-2\delta_1 t} + A_1I_1e^{-2\delta_1 t}\\
&\qquad + A_2'K_2e^{-2\delta_2 t} + A_2L_2e^{-2\delta_2 t} + B_1P_1 + \underline{B_1'G_1} + \underline{B_2P_2} + B_2'G_2\}\ ;\\
&\text{in } 2Q_1^1\,Q_2^1\text{:}\quad 2e^{i\omega t}\{B_2(E_1e^{-2\delta_1 t} + F_1e^{-2\delta_2 t}) + A_1'H_2e^{-2\delta_1 t} + A_1I_2e^{-2\delta_1 t}\\
&\qquad + A_2'K_1e^{-2\delta_2 t} + A_2L_1e^{-2\delta_2 t} + \underline{B_2P_1} + \underline{B_2'G_1} + \underline{B_1P_2} + B_1'G_2\}\ .
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Dazu kommen wieder die konjugiert komplexen Glieder. Die unterstrichenen Summanden können vernachlässigt werden, da sie, wie die genaue Durchführung der Rechnung zeigt, proportional höheren Potenzen von B sind. Wie oben erwähnt ist, wird dabei angenommen, daß $|B| \ll 1$. — Analog zur vorherigen Näherung setzen wir zur Lösung der Differentialgleichung an[1]) (dritte Näherung):

$$\left.\begin{aligned}
Q_1 &= N_1e^{i\omega t} + N_1'e^{-i\omega t} + A_1e^{i\omega_1 t - \delta_1 t + \eta_1} + A_1'e^{-i\omega_1 t - \delta_1 t + \eta_1} + \cdots\\
Q_2 &= N_2e^{i\omega t} + N_2'e^{-i\omega t} + A_2e^{i\omega_2 t - \delta_2 t + \eta_2} + A_2'e^{-i\omega_2 t - \delta_2 t + \eta_2} + \cdots
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Für N_1 und N_2 erhält man folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&(a + a' + ib)N_1\\
&+ 6\alpha\{B_1(E_1e^{-2\delta_1 t} + F_1e^{-2\delta_2 t}) + A_1'H_1e^{-2\delta_1 t} + A_1I_1e^{-2\delta_1 t} + A_2'K_2e^{-2\delta_2 t} + A_2L_2e^{-2\delta_2 t}\} = \frac{c}{2}\\
&(a - a' + ib)N_2\\
&+ 6\alpha\{B_2(E_1e^{-2\delta_1 t} + F_1e^{-2\delta_2 t}) + A_1'H_2e^{-2\delta_1 t} + A_1I_2e^{-2\delta_1 t} + A_2'K_1e^{-2\delta_2 t} + A_2L_1e^{-2\delta_2 t}\} = \frac{c}{2}\ .
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Die Koeffizienten E_1 bis L_2 sind in analoger Weise aus (7) in Verbindung mit (3) zu berechnen. Dabei stellt sich heraus, daß allein die Koeffizienten I_1 und L_2 von Interesse sind, da nur diese in der Nähe von $\omega = 2\omega_1$ bzw. $2\omega_2$ sehr groß werden. Ihre Bestimmungsgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned}
&\{(\mu + \mu')[i(\omega - \omega_1) - \delta_1]^2 + \varrho[i(\omega - \omega_1) - \delta_1] + \varkappa^2 + \varkappa'^2\}I_1 + 6\alpha A_1'B_1\\
&\qquad = \beta_1I_1 + 6\alpha A_1'B_1 = 0\\
&\{(\mu - \mu')[i(\omega - \omega_2) - \delta_2]^2 + \varrho[i(\omega - \omega_2) - \delta_2] + \varkappa^2 - \varkappa'^2\}L_2 + 6\alpha A_2'B_1\\
&\qquad = \beta_2L_2 + 6\alpha A_2'B_1 = 0\ .
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Setzt man in (11) $\omega = 2\omega_1$ bzw. $2\omega_2$ und würde (5) berücksichtigen, dann sieht man sofort, daß β_1 und β_2 verschwinden, selbst wenn die Reibung nicht vernachlässigt wird. Diese scheinbare Schwierigkeit löst sich durch den Umstand, daß in dieser Näherung (5) nicht mehr in Strenge gilt. Darauf gehen wir später noch genauer ein.

Es sei noch angemerkt, daß aus (10) folgt, daß auch die erzwungene Welle mit der Frequenz ω in denjenigen Gliedern, die über die erste Näherung hinausgehen, nicht mehr ungedämpft ist. Ungedämpft sind nur diejenigen Anteile, die

[1]) Die in Gleichung (9) nicht angegebenen Glieder sind entweder wegen des Auftretens höherer Potenzen von B sehr klein oder sie enthalten ebenso wie die Glieder mit den Faktoren A_1 usw. die Phasen φ. Infolge der Mittelung über alle Oszillatoren bleiben schließlich nur je die beiden ersten Glieder übrig.

wegen ihrer Kleinheit gestrichen worden sind. Für das Folgende können wir von dieser Dämpfung absehen, da einerseits δ als klein angesehen werden darf und anderseits die Zeit, während der die Schwingung abklingen kann, wie schon oben angedeutet wurde, infolge der jedesmaligen Neuanregung so klein ist, daß die Faktoren $e^{-\delta t}$ nahezu gleich eins gesetzt werden dürfen.

Aus (10) und (11) folgt dann, wenn nur die maßgeblichen Glieder beibehalten werden:

$$\left.\begin{aligned} &N_1 = B_1 + \frac{36\,\varkappa^2 \overline{A_1 A_1'} B_1}{a + a' + ib}\left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}\right), \qquad N_1',\ N_2' \text{ konjug. kompl. zu } N_1,\ N_2\,; \\ &N_2 = B_2 \\ &\left(B_1 = \frac{c}{a + a' + ib}, \qquad B_2 = \frac{c}{a - a' + ib}, \qquad a = \varkappa^2 - \mu\omega^2, \qquad a' = \varkappa'^2 - \mu'\omega^2, \qquad b = \varrho\omega\right). \end{aligned}\right| \tag{12}$$

Die Überstreichung deutet die Mittelbildung über die Phasen an; β_1 und β_2 sind durch (11) definierte komplexe Größen. Nach (2) erhält man daraus

$$q_1 = Ne^{i\omega t} + N'e^{-i\omega t}, \qquad \text{wo} \qquad N = N_1 + N_2\,.$$

Da die äußere Kraft nur an q_1 angreift, berechnet sich nun der komplexe Brechungsindex nach der Beziehung:

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = \text{const}\, N\,. \tag{13}$$

3. Intensitätsverhältnisse in den Oberschwingungen

a) Es fällt zunächst auf, daß die durch das Verschwinden von β_1 und β_2 angezeigte Resonanz an der Stelle der Oktaven nur in Q_1 und nicht in Q_2 auftritt. Das läßt sich auch schon in folgender Weise leicht einsehen: Aus (3) ergibt sich, daß die anharmonischen Zusatzglieder nur für Q_1 streng quadratisch sind. Für die Spezialfälle $q_1 = \pm q_2$, d. h. $Q_2 = 0$ bzw. $Q_1 = 0$ verschwindet ja das Zusatzglied für den Oszillator Q_2. In Q_1 erscheinen aber auch die Oberschwingungen von Q_2, und zwar infolge der Koppelung durch die quadratischen Glieder.

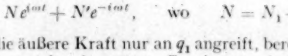


Fig. 1.
Schwingungstypen der gekoppelten Oszillatoren. a) q_1 bzw. q_2; b) $q_1 = q_2$, $Q_2 = 0$; c) $q_1 = -q_2$, $Q_1 = 0$.

Das Verhalten der beiden Oszillatoren kann man sich auch an Hand des Symmetriecharakters ihrer Schwingungen klarmachen. q_1 bzw. q_2 seien dargestellt durch einen schwingenden Dipol (Fig. 1a). Werden beide Dipole q_1 und q_2 miteinander gekoppelt, so daß $q_1 = q_2$ (Fig. 1b), dann entsteht ein Schwingungsbild, das symmetrisch in bezug auf die durch den Querstrich angedeutete Symmetrieebene ist, während im Fall $q_1 = -q_2$ (Fig. 1c) eine antisymmetrische Koppelungsschwingung entstanden ist. Nach bekannten Auswahlregeln können aber nur symmetrische Schwingungen, also $Q_1 \neq 0$, zu Absorption an der Stelle der Oktave Veranlassung geben. Die Koppelung von Q_1 und Q_2 in höherer Näherung sorgt wieder dafür, daß auch Q_2 zur Wirkung gelangt.

b) Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist im wesentlichen durch den Imaginärteil $-2nk$ von (13) gegeben, falls n nur wenig mit ω variiert, was im Bereich einer Oberschwingung angenommen werden darf. In diesem Bereich kann man b immer gegen a vernachlässigen; ferner können β_1 und β_2 wegen der (näherungsweisen) Gültigkeit von (5) praktisch als reell angesehen werden. Man erhält daher in der Nähe der Oktave folgenden Beitrag zu den optischen Konstanten:

$$2nk = \frac{36\,\varkappa^2 \overline{A_1 A_1'}\,\varrho\omega}{(a + a')^3}\left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}\right). \tag{14}$$

Wir vergleichen nun zunächst die Absorptionskoeffizienten k_1 und k_2 der beiden Oktaven $2\omega_1$ bzw. $2\omega_2$ mit dem k-Wert k_0 der Oktave $2\omega_0$ ungekoppelter Oszillatoren, also mit dem Fall $\varkappa' = \mu' = 0$. Es gilt dann nach (14) in leicht ersichtlicher Näherung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{k_1}{k_0} = \frac{\omega_1}{\omega_0}\,\frac{(\varkappa^2 - 4\mu\omega_0^2)^3}{[\varkappa^2 + \varkappa'^2 - 4(\mu + \mu')\omega_1^2]^3} \\ &\text{oder, da} \\ &\omega_1^2 \sim \frac{\varkappa^2 + \varkappa'^2}{\mu + \mu'}, \qquad \omega_0^2 \sim \frac{\varkappa^2}{\mu}, \\ &\frac{k_1}{k_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu + \mu'}}\sqrt{\frac{\varkappa^2}{\varkappa^2 + \varkappa'^2}}^{\,5}. \end{aligned}\right| \tag{15a}$$

Es ist also immer $\frac{k_1}{k_0}$ ein echter Bruch, falls nicht μ' sehr große negative Werte annimmt und $\varkappa'^2$ dabei klein bleibt. Letzteres ist aber praktisch

ausgeschlossen, da nach unseren Annahmen μ' normalerweise verschwindet und nur in Silikaten und ähnlichen Substanzen merkliche Werte annehmen wird, wo aber auch seinerseits $\varkappa'^2$ groß sein wird.

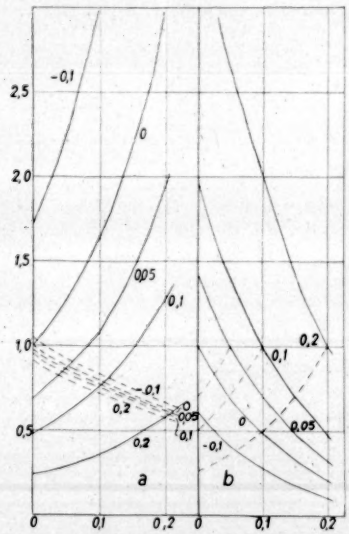


Fig. 2. Einfluß der Koppelung auf den Absorptionskoeffizienten $\left(\text{Parameter: } \frac{\mu'}{\mu}\right)$.
a) $\frac{k_1}{k_0}$, $\frac{k_2}{k_0}$;
b) $\frac{k_1}{k_2}$, $\frac{k_{\text{kurzwellig}}}{k_{\text{langwellig}}}$.

Fig 2a stellt den Verlauf von $\frac{k_1}{k_0}$ für die kleineren Werte der Koppelungsfaktoren $\varkappa'^2$ und μ' dar $\left(\frac{\mu'}{\mu}\right.$ als Parameter$\left.\right)$. Man erkennt, daß tatsächlich nur für sehr kleines $\varkappa'^2$ und großes negatives μ' das Intensitätsverhältnis über eins anwächst.

Für $\frac{k_2}{k_0}$ gilt analog:

$$\frac{k_2}{k_0} = \frac{\omega_2}{\omega_0} \cdot \frac{[\varkappa^2 - 4\mu\omega_0^2]^3}{[\varkappa^2 + \varkappa'^2 - 4(\mu+\mu')\omega_2^2]^3} \quad (15b)$$

Hier sind die Verhältnisse weniger leicht zu übersehen. Die numerische Auswertung ist in Fig. 2a enthalten. Man entnimmt aus den Kurven, daß $\frac{k_2}{k_0} \leqq 1$ sein kann, aber nur dann < 1, wenn $\mu' \neq 0$. Also nur in diesem Fall (gemeinsame Atome der beiden Oszillatoren), können beide Oktaven gegenüber dem Normalfall ungekoppelter Schwingungen verringerte Intensität aufweisen, während für $\mu' = 0$ die Gesamtintensität beider Oktaven praktisch nicht vom Normalfall abweicht. Dieses Ergebnis dürfte die Möglichkeit dafür aufzeigen, daß in den Spektren der Silikate, für die wir $\mu' \neq 0$ angenommen haben. Abweichungen von den normalen Intensitäten von Oberschwingungen beobachtet werden können, während in anderen Substanzen, in denen nur getrennte Oszillatoren aufeinander einwirken können, dies nicht zu erwarten ist[1]).

c) Wir vergleichen weiter die beiden Komponenten $2\omega_1$ und $2\omega_2$ der durch die Koppelung aufgespaltenen Oktaven unter sich. Es ergibt sich

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \cdot \frac{[(\varkappa^2 + \varkappa'^2) - 4(\mu+\mu')\omega_2^2]^3}{27\,[\varkappa^2 + \varkappa'^2]^3}, \quad (15c)$$

also ein Intensitätsunterschied der beiden Oktaven, dessen Existenz schon oben aus der Form der Bewegungsgleichungen für Q_1 und Q_2 erschlossen wurde.

Unter normalen Umständen, insbesondere immer, wenn $\mu' = 0$, ist $\frac{k_1}{k_2} < 1$ (vgl. Fig. 2b). Wenn $\omega_2 > \omega_1$, was für $\mu' > 0$ möglich ist, dann wird $\frac{k_1}{k_2} > 1$, so daß also allgemein die kurzwellige Komponente die schwächere ist. In Fig. 2b ist für diese Fälle das Intensitätsverhältnis der kurzwelligen zur langwelligen Komponente gestrichelt eingezeichnet.

Tatsächlich ist der Intensitätsunterschied der beiden Komponenten einer Oberschwingung schon in vielen Spektren beobachtet worden, ohne aber genauer beachtet zu werden. Die Fig. 3 läßt diese Tatsache an einem unter vielen Beispielen erkennen[2]). Der Intensitätsunterschied bei der Oktave des Barytspektrums fällt sofort in die Augen und ist im richtigen Sinn: Die kleinere Frequenz besitzt die größere Intensität.

Versucht man, den Vergleich zwischen der Erfahrung und der Gleichung (15c) am Beispiel des Baryts zahlenmäßig durchzuführen, dann kann man zunächst $\varkappa'^2$ aus der Frequenzauf-

1) Im Vorstehenden dürfte gezeigt sein, daß man in Fällen starker Koppelung nicht ohne weiteres aus der Intensität auf die Zuordnung eines beobachteten Maximums zu einer bestimmten Kombinationsfrequenz schließen darf.

2) F. Matossi und H. Kindler, Zeitschr. f. Phys. **92**, 312, 1934.

spaltung nach (5) berechnen. Es ergibt sich $\frac{\varkappa'^2}{\varkappa^2} = 0{,}04$ ($\mu' = 0$). Aus den Kurven der Fig. 2 erhält man dann das theoretische Intensitätsverhältnis $\frac{k_1}{k_2} = 0{,}75$, während die Beobachtungen bei drei verschiedenen Temperaturen die Werte 0,78; 0,75; 0,76 ergaben, was als ausgezeichnete

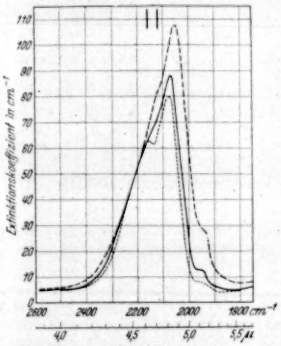


Fig. 3. Oktave des Baryts.
····· 148° K, —— 293° K, – – – 600° K.

Übereinstimmung angesehen werden kann, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß die Rechnung nur modellmäßigen Charakter hat[1]).

Für die Grundschwingungen ist nach (12) und (13) das Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten durch

$$\frac{k_1}{k_2'} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \tag{16}$$

gegeben, was bei nicht zu großer Koppelungsaufspaltung praktisch gleich eins ist (für das eben genannte Beispiel ist $\frac{k_1}{k_2} = 0{,}96$).

d) Eine vollständige Behandlung des Problems muß auch die höheren Oberschwingungen erfassen. Die exakte Durchführung der nächsten Näherungen ist äußerst langwierig, da man folgerichtig in höherer Näherung auch eine Ergänzung des Energieansatzes durch ein weiteres anharmonisches Glied vornehmen müßte. Eine Abschätzung dessen, was man zu erwarten hat, kann man aber in einfacher Weise durch Berechnung der Intensität der freien Schwingungen erhalten, die den Emissionsintensitäten entsprechen würden. Für die Oktaven kommt man damit qualitativ zum gleichen Ergebnis wie mit der hier durchgeführten Methode. Bei den Duodezimen kann man nach dieser Abschätzung tatsächlich (für $\mu' \neq 0$) mit einer Verstärkung gegenüber dem Normalfall rechnen, ein Ergebnis, wie es die Beobachtungen im Spektrum des Aquamarins wahrscheinlich machten. Diese Andeutungen mögen hier genügen. Das in der vorliegenden Arbeit erhaltene Resultat reicht schon aus, um die Möglichkeit anomaler Intensitäten einzusehen.

Die Aufspaltung von Eigenfrequenzen wurde bisher meist dadurch gedeutet, daß Unsymmetrien in den schwingenden Atomgruppen angenommen wurden. Diese Deutung dürfte aber nicht im Widerspruch zu der Auffassung als Koppelungsaufspaltung stehen. Die Koppelung selbst muß ja Unsymmetrien hervorrufen, und umgekehrt ist eine Deformation eines Moleküls mit gleichartigen Bindungen kaum anders als durch Koppelung mit Nachbarmolekülen zu verstehen, so daß beide Anschauungen wohl nur verschiedene Sprechweisen für dieselbe Sache sind, und je nach Zweckmäßigkeit wird die eine oder die andere in den Vordergrund treten.

4. Temperaturabhängigkeit der Oberschwingungen

Bisher sind wir noch nicht darauf eingegangen — für die früheren Resultate war dies ohne Interesse —, daß der Ansatz (9) als Lösung der Differentialgleichung (3) eine gewisse Nebenbedingung erfordert. Wie man leicht nachrechnen kann, muß nämlich gelten

$$\bar{\beta}_1 = -6\,\alpha\,(C_1 + E_1 + F_1 + M_2 + O_2)\,,$$
$$\bar{\beta}_2 = -6\,\alpha\,(D_1 + E_1 + F_1 + M_2' + O_2')$$

($\bar{\beta}_1$ und $\bar{\beta}_2$ bedeuten die Werte von β_1 und β_2 für $\omega = 2\,\omega_1$ bzw. $2\,\omega_2$). Hieraus folgt leicht für kleine Dämpfung und geringe Koppelung

$$\bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_2 = 36\,\alpha^2 A_1 A_1' \frac{5}{2\,\varkappa^2}\,. \tag{17}$$

$\bar{\beta}_1$ und $\bar{\beta}_2$ verschwinden demnach nicht. Dies hat eine kleine Abänderung der Eigenfrequenzen und Dämpfungsgrößen δ gegenüber der ersten Näherung zur Folge, da bei Gültigkeit von (5) $\bar{\beta}_1 = \bar{\beta}_2 = 0$ wäre [vgl. das zu (11) gesagte].

Der durch (17) ausgedrückte Sachverhalt ist für die feineren Züge der Temperaturabhängigkeit der Oberschwingungen wesentlich, während die Koppelungseinflüsse hierfür ohne Bedeutung sind. Wir beschränken uns daher in diesem Abschnitt auf den Spezialfall ungekoppelter Oszillatoren und vernachlässigen außerdem die

[1]) Wenn nicht von vornherein $\mu' = 0$ gesetzt werden darf, ist die Berechnung der Koppelungsfaktoren mehrdeutig. So hätte man z. B. die oben genannten Beobachtungen auch durch $\frac{\varkappa'^2}{\varkappa^2} = 0{,}09$ und $\frac{\mu'}{\mu} = 0{,}05$ darstellen können.

Dämpfung, die ebenfalls für die uns interessierenden Fragen ohne Belang ist. Dann hat β nach (11) den Wert

$$\left.\begin{aligned}\beta &= -\mu(\omega-\omega_1)^2+k^2\\ &= -\mu(\omega-\omega_1)^2+\mu\omega_{10}^2\,,\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

wenn ω_{10} die Eigenfrequenz in erster Näherung bedeutet. Nach (17) ist

$$\left.\begin{aligned}\bar{\beta} &= -\mu\omega_1^2+\mu\omega_{10}^2 \sim 2\mu\omega_{10}(\omega_{10}-\omega_1)\\ &= \frac{90\,\alpha^2 A^2}{\pi^2} = \bar{\alpha}^2\,.\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

ω_1 unterscheidet sich also von ω_{10} um einen Betrag, der von α und der Temperatur T abhängt; denn A enthält als Amplitude der freien Schwingung die Temperatur in der Form, daß

$$\overline{A^2} = \frac{2k'T}{\mu\omega_1^2}$$

(k' = Boltzmannsche Konstante); ω_1 ist daher keine Konstante, sondern temperaturabhängig.

Die Frequenz ω_m des Maximums des Absorptionskoeffizienten ist nun angenähert gegeben durch die Nullstelle von β. (Die im Augenblick vernachlässigte Dämpfung sorgt natürlich dafür, daß k in Wirklichkeit endlich bleibt; ω_m ist dann im wesentlichen die Nullstelle des Realteils von β.) Daraus folgt

$$\omega_m = \omega_{10}+\omega_1 = 2\omega_{10}-\frac{\bar{\alpha}^2}{2\mu\omega_{10}}\,. \quad (20)$$

Die Lage des Maximums verschiebt sich linear mit der Temperatur ebenso wie ω_1 selbst.

Für $\omega = 2\omega_{10}$ wird

$$\beta_{2\omega_{10}} = -2\mu\omega_{10}(\omega_{10}-\omega_1) = -\bar{\alpha}^2\,.$$

Das bedeutet: An der festen Stelle $\omega = 2\omega_{10}$ ist $n^2 - 1$ von der Temperatur (und von α) unabhängig. Dasselbe gilt auch für den Absorptionskoeffizienten, wenn die Dämpfung nicht vernachlässigt wird; nur ist die strenge Rechnung sehr viel umständlicher, so daß wir hier auf ihre Darstellung verzichten. Es sei noch bemerkt, daß $2\omega_1 < \omega_m < 2\omega_{10}$.

Daß es tatsächlich eine Frequenz gibt, bei der k temperaturunabhängig ist, ist schon vor einiger Zeit beobachtet worden[1]). In den Fig. 3 und 4, die der zitierten Arbeit entnommen sind, ist der Extinktionskoeffizient $\left(\frac{4\pi k}{\lambda}\right)$ bei drei verschiedenen Temperaturen für die Oktave und eine Kombinationsfrequenz von Baryt aufgezeichnet[1]). Man erkennt deutlich eine Stelle links vom Maximum, also bei größeren Frequenzen, in der die Temperaturabhängigkeit verschwindet, und zwar berühren sich die drei Kurven in diesem Punkt. Auch die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur ist klar zu

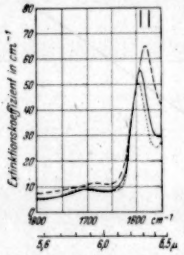


Fig. 4. Kombinationsschwingung von Baryt. ····· 148° K. —— 293° K. – – – 600° K.

ersehen. Die merkwürdige Tatsache der Berührung wird durch die Rechnung sofort geliefert, da in der Nähe der Oktave die Vorzeichen der Glieder von (12) unabhängig von der Richtung kleiner Frequenzänderungen sind.

Mittels der Verschiebung des Maximums mit der Temperatur hat man nach (20) eine einfache Möglichkeit, den Anharmonizitätsfaktor α zahlenmäßig zu bestimmen, ohne die Intensitäten bzw. Frequenzen von Grund- und Oberschwingung miteinander vergleichen zu müssen, was im allgemeinen nur ungenau möglich ist. Wir benutzen dazu die in Fig. 4 wiedergegebenen Messungen an der Kombinationsfrequenz des Baryts als Beispiel. Für μ setzen wir die reduzierte Masse eines *S-O*-Oszillators ein, $\mu = 16 \cdot 10^{-24}$ g. Aus dem Temperaturkoeffizienten von ω_m ergibt sich dann α in *CGS*-Einheiten zu $\alpha = 2 \cdot 10^{13}$.

Auch bei der Oktave des Baryts (Fig. 3) erhält man aus der relativen Verschiebung der Hauptmaxima mit der Temperatur einen Wert für α, der praktisch mit dem oben angegebenen Wert übereinstimmt. Der Absolutwert des Abstands der Maxima vom Berührungspunkt kann hier nicht zur Berechnung herangezogen werden, da der in der Figur sichtbare Berührungspunkt den schlecht ausmeßbaren Nebenmaximis zugeordnet werden muß, während der für die Hauptmaxima maßgebliche Berührungspunkt verdeckt ist.

1) F. Matossi und H. Kindler, l. c.

1) Der durch die Temperaturabhängigkeit von A hervorgerufene „Anregungseffekt" der Temperatur wird im allgemeinen gestört durch die Überlagerung der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung. Nur bei wenigen Oberschwingungen tritt der hier allein interessierende Anregungseffekt mehr oder weniger rein in Erscheinung.

Wesentlich ist noch das Verhältnis des kubischen zum quadratischen Glied in der Energie (1), für das wir mit Hilfe des soeben errechneten Werts von α sofort eine Abschätzung erhalten. Dies Verhältnis ist nämlich $\frac{\alpha q}{\varkappa^2} = 0{,}05$, wenn man für q den quantentheoretischen Wert $q = \sqrt{\frac{h}{\pi \mu \omega_{10}}} = 0{,}9 \cdot 10^{-9}$ cm einsetzt, der sicher eine ausreichende Abschätzung ermöglicht.

Die Tatsache, daß $\frac{\alpha q}{\varkappa^2} \ll 1$, gibt natürlich erst die bisher stillschweigend vorausgesetzte Berechtigung zu dem Näherungsverfahren, das bei der Lösung der Bewegungsgleichungen eingeschlagen wurde.

5. Zusammenfassung

In Silikatspektren beobachtet man Abweichungen vom normalen Verhalten der Intensität ultraroter Oberschwingungen. Es wird vermutet, daß es sich um den Einfluß der Koppelung benachbarter Oszillatoren handelt. Daher wird die Dispersionstheorie anharmonischer linearer gekoppelter Oszillatoren mit Berücksichtigung der Dämpfung durchgeführt. Die Diskussion der Dispersionsformel liefert als wesentliche Ergebnisse:

1. Die Intensitäten der Oberschwingungen sind abhängig von dem Grade der Koppelung, insbesondere kann bei gemeinsamen Atomen der beiden Oszillatoren, wie sie z. B. in Silikaten vorhanden sind, eine anomale Schwächung der Oktave eintreten.
2. Die beiden durch die Koppelung entstehenden Komponenten der Oktave haben verschiedene Intensität.
3. Im allgemeinen nimmt der Absorptionskoeffizient k in der Nähe der Oktave mit der Temperatur zu. Es gibt aber eine dem Absorptionsmaximum benachbarte Frequenz, an deren Stelle k temperaturunabhängig ist. Aus der Verschiebung des Maximums von k mit der Temperatur wird die Konstante der anharmonischen Bindung berechnet. Diese Resultate werden durch die Beobachtung bestätigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye bin ich für wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut, März 1939.

(Eingegangen 25. März 1939)

Dipolmomente, insbesondere von Anthrachinonderivaten, mit Betrachtung des innermolekularen Induktionseffektes

Von E. Fischer und F. Rogowski

Im Laufe von Untersuchungen über den Zusammenhang von Molekülstruktur und dielektrischer Relaxation[1]) haben wir die Dipolmomente von einigen Benzol- und insbesondere von Anthrachinonderivaten bestimmt, für welche in der Literatur bisher keine Werte vorliegen. Außer diesem Umstand veranlaßt uns zur Mitteilung der Ergebnisse die Möglichkeit, bei den schon verhältnismäßig großen, aus drei Benzolringen bestehenden Anthrachinonmolekülen die induzierende Wirkung, die beispielsweise das an einem Ring befindliche *C—Cl*-Moment an den übrigen Molekülteilen hervorruft, in Abhängigkeit von der Lage des Substituenten zu verfolgen. Die Abstände zwischen dem induzierenden Moment und dem der Induktion unterliegenden Molekülteil sind bei den Anthrachinonmolekülen bereits so groß und Richtung und Winkel so gut definiert, daß man die Effekte ziemlich sicher abschätzen und an Hand der Messungen einen lohnenden Vergleich ziehen kann.

An ähnlichen Molekülen ist bisher nur das Moment von 9-Bromanthracen genau bestimmt worden [1,50 D[2])]. Dagegen scheinen die neuerdings ausgeführten Messungen von E. Bergmann und A. Weizmann[3]) insbesondere an 9,10-Anthracenderivaten nur mehr qualitative Bedeutung im Hinblick auf die von ihnen betrachteten Isomerieerscheinungen zu beanspruchen. Besonders auffällig ist der außerdem von ihnen bestimmte Wert 1,9 D für 1-Chloranthrachinon im Vergleich zu dem von Monochlorbenzol 1,56 D. Dieser große Unterschied wäre durch eine einfache Induktionswirkung nicht zu erklären (siehe unten, der Effekt müßte das Moment gegen 1,56 sogar verkleinern), und es war daher eine Nachprüfung geboten. Außer dem 1-Chlorderivat, das sich gut in Benzol löst und daher leicht messen läßt, haben wir noch von den 2-, 2,3- und 1,8-Derivaten[4]) die Momente bestimmt. Diese Substanzen lösen sich in Benzol nur bis zu Konzentrationen, die um einen Faktor 10—20 kleiner sind als die bei Dipolmessungen üblichen ($^1/_7$—$^1/_{20}$ Mol-Proz. gegenüber $^1/_2$ bis 2 Proz.); es mußten daher die entsprechend

1) Siehe die beiden nachfolgenden Arbeiten.

2) H. Müller und H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 815, 1930.

3) E. Bergmann und A. Weizmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1801, 1938.

4) Über die Bezeichnung der Substituenten (1, 2, . . . 8) siehe die Figur, a).

kleinen Änderungen der Dielektrizitätskonstante, der Dichte und des Brechungsindex mit der größtmöglichen Genauigkeit bestimmt werden, um die Werte der Orientierungspolarisation auf 1–2 Proz. genau zu erhalten. Die Werte für die vier verschiedenen Chlorderivate ergeben dann zusammen ein homogenes Meßmaterial für die Diskussion der innermolekularen Induktionswirkung im Anthrachinonmolekül.

Weiterhin haben wir die Momente von o-Dichlorbenzol, o-Dibrombenzol, p-Xylylendichlorid und p-Xylylendibromid gemessen, von denen die beiden letzteren drehbare, polare CH_2Cl- bzw. CH_2Br-Gruppen in p-Stellung am Benzolring enthalten. Für die drei erstgenannten sind die Momente bereits früher mehrfach gemessen worden, z. T. jedoch mit verhältnismäßig großen Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Autoren [z. B. bei o-$C_6H_4Br_2$ die beiden Werte 2,03[1]) und 2,11[2])]. Bei der Bestimmung des bisher fehlenden Wertes für p-Xylylendibromid haben wir daher diese Messungen wiederholt und damit für diese vier Moleküle ein homogenes Meßmaterial erhalten, welches eine quantitative Diskussion des Einflusses der freien Drehbarkeit auf die dielektrische Relaxation ermöglichte, welche an diesen Molekülen untersucht worden war[3]). Ebenfalls wurde in dem zusammenhängenden Wertematerial noch das Moment von Monochlorbenzol gebraucht, da es für die Diskussion der Induktion bei den Chlorderivaten des Anthrachinons zum Vergleich diente.

Die Messungen

Den Messungen der Dipolmomente in den verdünnten Lösungen liegt zugrunde die Debyesche Additionsregel für die Polarisationen

$$\frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}\cdot\frac{f_1M_1+f_2M_2}{\varrho_{12}}=\cdot f_1P_1+f_2P_2\,,$$

nach welcher $P_2=\frac{4\pi}{3}N\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$ aus ε_{12}, ϱ_{12}, $P_1=\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{M_1}{\varrho_1}$ bestimmt wird und der optische Anteil $P_2'=\frac{4\pi}{3}N\alpha$ aus einer entsprechenden Messung von n_{12}^2, ϱ_{12}, $P_1'=\frac{n_1^2-1}{n_1^2-2}\cdot\frac{M_1}{\varrho_1}$ folgt. (Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, 2 auf das Gelöste, 1,2 auf die Lösung; f Molenbrüche, M Molekulargewichte.) Für die optische Polarisation wurden durchweg die aus den Brechungsexponenten für *Na*-Licht sich ergebenden Werte genommen. Das Moment erhält man dann aus $\frac{4\pi N}{3}\cdot\frac{\mu^2}{3kT}=P_2-P_{2(Na)}'$. Da bei unseren sehr verdünnten Lösungen die Änderungen der Dielektrizitätskonstante $\Delta\varepsilon=\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$ der Dichte $\Delta\varrho=\varrho_{12}-\varrho_1$ und des Quadrates des Brechungsexponenten $\Delta n^2=n_{12}^2-n_1^2$ innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Dipolkonzentration f_2 waren, konnten wir die Extrapolationsformel von H. Müller[1]) benutzen, in welche die Größen $\frac{\Delta\varrho}{f_2}$, $\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}$ bzw. $\frac{\Delta n^2}{f_2}$ eingehen:

$$P_2=P_1\left[\frac{M_2}{M_1}+3\cdot\frac{\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_1-2}-\frac{\frac{\Delta\varrho}{f_2}}{\varrho}\right]$$

bzw.

$$P_2'=P_1'\cdot[\ldots(n^2\text{ für }\varepsilon)\ldots]\,.$$

Aus den Dichtemessungen bei den verschiedenen Konzentrationen haben wir meist gleich den Mittelwert von $\frac{\Delta\varrho}{f_2}$ gebildet, so daß die verschiedenen P_2-Werte nur die von $\frac{\Delta\varepsilon}{f_2}$ herrührenden Schwankungen aufweisen.

Die Dichten wurden mit einem 25-cm³-Pyknometerfläschchen (mit Thermometer) auf 3 Einheiten in der 5. Stelle genau bestimmt, die Brechungsindizes mit einen temperaturregulierbaren Abbe-Refraktometer auf etwa 4 Einheiten in der 5. Dezimalen.

Für die Dielektrizitätskonstantenbestimmungen stand der Dipolapparat von Kipp & Zonen nach P. C. Henriquez[2]) zur Verfügung. Gemessen wird hiermit, indem abwechselnd einmal das System, bestehend aus dem mit der Flüssigkeit gefüllten Kondensator und einem parallel geschalteten variablen Präzisionskondensator, und das andere Mal ein fest eingestellter Vergleichskondensator in einen mit einem Schwingquarz versehenen Hochfrequenzsenderkreis eingeschaltet werden. Man arbeitet dabei in dem auf Änderungen der Kapazität sehr empfindlichen Gebiet der Quarzresonanz. Die Genauigkeit der gemessenen $\Delta\varepsilon$-Werte ist abhängig außer von der Definiertheit und Konstanz der Quarzresonanz von der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Einstellungen am Präzisionskondensator (mechanische Stabilität) und von der Güte seiner Eichkurve (Linearität). Der Präzisionskondensator besteht aus einem Hohlzylinder, in

1) E. Bergmann, L. Engel und S. Sandor, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **10**, 106, 1930.
2) L. Tiganik, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **13**, 425, 1931.
3) E. Fischer, Physik. Zeitschr. **39**, 845, 1938; Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 531, 1938; E. Fischer und F. C. Frank, Physik. Zeitschr. **40**, 345, 1939.

1) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.
2) P. C. Henriquez, Diss. Delft 1935.

Tabelle I

f_2 Mol-Proz.	ϱ	n	ε	P_2'	P_2	$\overrightarrow{P}$	μ
Lösungsmittel:							
Benzol (22,0°)	0,87660	1,49974	2,28000				
		$P_1' = 26,20$	$P_1 = 26,64$				
Monochlorbenzol							
0,4408	0,87789		2,29585		82,0	81,8 — 30,9	1,56
0,6988	0,87858		2,30499		81,7	= 50,9	
0,7848	0,87886	1,50004	2,30798	30,8	81,6		
				$P_E' = 31,1$			
Anthrachinon							
0,0520	0,87712		2,28080		63,5		0
0,0552	0,87714		2,28090	63,0	64,8		
					64 ± 2		
1-Chloranthrachinon							
0,3603	0,88035	1,50112	2,29627	67,3	117,0	116,9 — 67,6	1,53
0,7397	0,88434	1,50270	2,31332	67,9	116,7	= 49,3	
2-Chloranthrachinon							
0,1123	0,87774		2,28590		128,0	128,5 — 67,7	1,70
0,1587	0,87827	1,50035	2,28844	67,7	129,0	= 60,8	
1,8-Dichloranthrachinon							
0,03502	0,87731		2,28456		237,4	238,3 — 71,3[1]	2,82
0,04420	0,87714		2,28583		239,9	= 167,0	
0,05089	0,87746		2,28744		238,1		
0,06751	0,87764	1,50014	2,28881	72,8	237,7		
2,3-Dichloranthrachinon							
0,03748	0,87716		2,28406		205,4		2,52
0,04516	0,87732		2,28488		204,6	204,5 — 71,3[1]	
0,05733	0,87748	1,50004	2,28623	69,7	205,9	= 133,2	
0,05228	0,87757		2,28661		202,3		
0,05430	0,87762		2,28690		204,0		
o-Dichlorbenzol							
0,5638		1,50005	2,32227	36,5	144,0	144,0 — 36,8	2,26
1,0785	0,88207	1,50030	2,36082	36,6	144,0	= 107,2	
				$P_E' = 36,8$			
o-Dibrombenzol							
0,6938	0,88662	1,50080	2,32605	42,4	135,0	135,2 — 42,0	2,11
0,8585	0,88919	1,50110	2,33850	42,6	135,5	= 93,2	
				$P_E' = 41,8$			
p-Xylylendichlorid							
0,4418	0,87891		2,31054		144,3		2,17
0,4940	0,87926		2,31402		144,1	144,4 — 45,6	
0,5334	0,87942		2,31704		144,9	= 98,8	
0,8486	0,88129	1,50044	2,33805	46,0	144,3		
				$P_E' = 45,2$			
p-Xylylendibromid							
0,3144	0,88102		2,30001		138,7		2,04
0,3226	0,88132		2,30060		138,9	139,3 — 52,0	
0,5818	0,88510		2,31742		139,5	= 87,3	
0,8914	0,88990	1,50146	2,33760	53,1	140,1		
				$P_E' = 51,0$			
Lösungsmittel:							
Dioxan (22,0°)	1,03125		2,25040				1,55
			$P_1 = 25,20$			117,9 — 67,6	
1-Cloranthrachinon							
0,8175	1,03761		2,28920		117,9	= 50,3	
Lösungsmittel:							
Aceton (22,0°)	0,78826	1,35780					
		$P_1' = 16,17$					
1,8-Dichloranthrachinon							
0,1730	0,79137	1,35916		72,2			
0,2059	0,79217	1,35944		70,5			
				71,3			

1) Aus der genaueren Messung in Aceton.

den ein zylindrischer Stift durch eine Mikrometerschraube mit $^1/_{100}$ mm Trommelteilung um 50 mm hineingeschoben werden kann. Indem die konstante Dielektrizitätskonstantendifferenz von zwei Flüssigkeiten in verschiedenen Bereichen des Kondensators eingestellt wurde, konnte man feststellen, daß in dem Bereich von 10—30 mm die Abweichungen von der Linearität kleiner als 1 Trommelteilstrich ($^1/_{100}$ mm) waren und erst am Ende des Variationsbereiches, den man nicht benutzte, darüber hinausgingen. Linearität und mechanische Stabilität des Präzisionskondensators ließen also eine Einstellung auf 1 Teilstrich der Trommel zu. 100 Teilstrichen entsprach, wie man durch eine genaue Eichung feststellte, eine Dielektrizitätskonstantenänderung im Flüssigkeitskondensator von $(67{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$. Die Einstellgenauigkeit wurde auch dadurch besonders erhöht, daß wir das Gerät, das für Anschluß an das 50-Hz-Netz eingerichtet ist, auf Batteriebetrieb umstellten und damit den Einfluß der Spannungsschwankungen an der Röhre auf die Resonanzeinstellung fast vollständig ausschalteten. So konnten bei den schwerlöslichen Anthrachinonverbindungen die kleinen Dielektrizitätskonstantendifferenzen von Lösung und Lösungsmittel, die in der Größenordnung $40-90 \cdot 10^{-4}$ liegen, noch mit einer Genauigkeit von 1 Proz. bestimmt werden. Besonders bei diesen äußerst verdünnten Lösungen war es wichtig, daß der Flüssigkeitskondensator vor der Füllung stets besonders sorgfältig getrocknet wurde; außerdem mußte man darauf achten, daß die Lösung bei der Dielektrizitätskonstantenmessung nur mit dem Lösungsmittel desjenigen Vorrats verglichen wurde, aus dem sie hergestellt worden war.

Tabelle I gibt das gesamte Meßmaterial und die Resultate wieder. Als unpolares Lösungsmittel diente Benzol. Nur für 1-Chloranthrachinon wurde noch eine Messung in Dioxan ausgeführt, in welchem Bergmann und Weizmann den hohen Wert von 1,9 D gefunden hatten. Wir konnten das Ergebnis in keinem Fall bestätigen, es ergab sich vielmehr ein normaler Wert in der Nähe desjenigen von Monochlorbenzol (sogar gegenüber diesem verkleinert durch Induktionseffekt, siehe Diskussion). Das unsubstituierte Anthrachinon hat innerhalb der Fehlergrenze der Messung, die hier durch die geringe Löslichkeit und die entsprechend kleinen Effekteerschwert ist, das Moment Null. Für die Bestimmung der optischen Polarisation der Dichloranthrachinone haben wir auch Aceton als Lösungsmittel benutzt, welches um den Faktor 3 größere Konzentrationen zu untersuchen ermöglichte und so hinreichend genaue (auf etwa 1,5 cm³) Werte von P_2' erbrachte. In der Spalte für P_2' haben wir z. T. auch die aus den Atomrefraktionen berechneten Werte (P_E') berücksichtigt. Meßtemperatur war durchweg 22,0°.

Herstellung und Reinigung der Präparate

1-Chloranthrachinon, 2-Chloranthrachinon und 1,8-Dichloranthrachinon wurden als handelsübliche Produkte in der am reinsten erhältlichen Qualität bezogen und dann je nach dem vorliegenden Reinheitsgrad durch mehrfaches Umkristallisieren, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von aktiver Kohle, aus Toluol oder Eisessig gereinigt.

2,3-Dichloranthrachinon wurde durch Ringschluß der 3',4'-Dichlor-2-benzoylbenzoesäure dargestellt, die ihrerseits in einer Friedel-Crafts-Synthese durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Dichlorbenzol erhalten wurde. Unter Benutzung der Erfahrungen von Philipps[1]) sowie von Groggins und Newton[2]) wurden zu einer Lösung von 74 g Phthalsäureanhydrid in 441 g o-Dichlorbenzol 148 g Aluminiumchlorid zugefügt und dieses Gemisch 9 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 90 und 100° kräftig gerührt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis abgegossen und 200 cm³ konzentrierte Salzsäure (1,19) zugefügt. Das überschüssige o-Dichlorbenzol wurde dann mit Wasserdampf entfernt und der verbleibende, in Wasser unlösliche Rückstand mit 20prozentiger Sodalösung neutralisiert. Das Filtrat wurde dann kurz mit Tierkohle behandelt, worauf nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Dichlorbenzoylbenzoesäure in weißen Kristallen ausfiel. Diese wurden abfiltriert, bei 120° getrocknet und aus heißem Benzol umkristallisiert, Schmelzpunkt 191°. Der Ringschluß wurde durch 7½stündiges Erwärmen von 100 g dieser Säure in 800 g konzentrierter Schwefelsäure (1,84) auf 135—140° erreicht. Nach dem Abkühlen wurde auf Eis gegossen, der dabei entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abgenutscht und gründlich mit Sodalösung und später mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen wird das so in guter Ausbeute entstandene 2,3-Dichloranthrachinon mehrmals aus Eisessig mit aktiver Kohle gereinigt und umkristallisiert. Man erhält schließlich schöne hellgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 266°.

p-Xylylendichlorid wurde aus reinstem p-Xylol erhalten durch Chlorieren mit der theoretischen Menge Chlor bei Siedehitze auf dem Sandbad. Die Reaktion wurde in Uviolglaskolben unter Bestrahlung mit einer Quecksilberquarzlampe vorgenommen und so geleitet, daß sie bei einer Ausgangsmenge von 100 g p-Toluol nach 2 Stunden beendet war. Die nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte Substanz wurde zunächst im Vakuum destilliert und dann mehrfach aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen schneeweißen, blättchenförmigen Kristalle schmolzen bei 100,4°.

p-Xylylendibromid entstand in ähnlicher Weise wie das Dichlorid durch Bromieren von p-Xylol. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol: 143,4°.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 473, 1927.
2) Ind. Engng. Chem. **25**, 1030, 1933.

Tabelle II

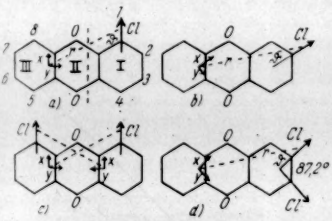
Molekül	μ gemessen	μ ber. Vektoraddition	Berechnung von μ mit Induktionseffekt				
			r Å	$\vartheta°$	μ_x	μ_y	μ
1-Chloranthrachinon	1,53	1,56	4,39	61,4	−0,055	0,220	1,52
2-Chloranthrachinon	1,70	1,56	5,77	19,5	0,128	0,073	1,69
2,3-Dichloranthrachinon	2,52	2,70	5,69	31,6	0,094	0,107	2,54
			5,57	0	0,246	0	2,51
1,8-Dichloranthrachinon	2,82	3,12	4,39	61,4	0,055	0,220	3,01
2,3-Dichlornaphthalin.....	2,55[1])	2,70	4,77	29,7	0,093	0,095	2,53

1) Hampson und Weißberger

Diskussion

Aus dem Dipolmoment 1,56 für Monochlorbenzol folgen nach der Vektoradditionsregel die Momente der 1-; 2-; 2,3- und 1,8-Derivate des Anthrachinons zu 1,56; 1,56; $1{,}56 \cdot \sqrt{3} = 2{,}70$; $2 \cdot 1{,}56 = 3{,}12$. Demgegenüber stehen die gemessenen Werte 1,53; 1,70; 2,52; 2,82 und derjenige von 2,26 des dem 2,3-Derivat entsprechenden o-Dichlorbenzols.

Wir wollen nun die Abweichungen zu erklären versuchen durch die induzierten Momente, die das an einem Benzolring (I) des Anthrachinonmoleküls befindliche *C*–*Cl*-Moment in dem Molekülrest, bestehend aus einem Benzolring (III) und je zwei *C*- und *O*-Atomen (von II), hervorruft (siehe Moleküldarstellung in der Fig. a).



Zur Berechnung des Induktionseffektes:
a) 1-Chloranthrachinon, b) 2-Chloranthrachinon, c) 1,8-Dichloranthrachinon, d) 2,3-Dichloranthrachinon (nur die Wirkung eines *C*–*Cl*-Momentes angedeutet)

Für die Berechnung machen wir folgende Annahmen:

1. Das *C*–*Cl*-Moment wird lokalisiert an der Stelle der Berührung der beiden Atome (0,70 Å vom Zentrum des *C*-Atoms) und gleichgesetzt dem Moment von Monochlorbenzol.

2. Die Induktionswirkung kann beschrieben werden durch Annahme eines „Polarisierbarkeitszentrums" für den Molekülrest. Dieser ergibt sich aus der Lage der beteiligten Atome und ist entsprechend dem Beitrag der je zwei *C*- und *O*-Atome um 1,00 Å vom Mittelpunkt des Benzolringes III entfernt (Schwerpunkt des Molekülrestes) (siehe Figur).

Auf Grund des Wertes von $\alpha_1 = 12{,}3 \cdot 10^{-24}$ für Benzol und der aus den Atomrefraktionen für *C*, *O* und *H* berechneten ergibt sich eine Polarisierbarkeit im „Zentrum" von $\alpha = 15{,}1 \cdot 10^{-24}$. Für die Bestimmung der Entfernungen legten wir den aus der Röntgenstreuung am Benzol erhaltenen *C*–*C*-Abstand von 1,40 Å zugrunde.

Dann berechnet sich das vom Dipol im Zentrum erzeugte Feld nach einfachen Formeln aus den durch die einfachen Annahmen festgesetzten Entfernungen und Richtungen, und daraus mit der Polarisierbarkeit unmittelbar das induzierte Moment. Bezeichnen wir mit x die Richtung des Dipols, mit y die dazu in der Molekülebene senkrechte Richtung (siehe Figur), so ist im „Polarisierbarkeitszentrum"

$$E_x = \frac{\mu(3\cos^2\vartheta - 1)}{\varepsilon r^3}, \qquad E_y = \frac{\mu \cdot 3\sin\vartheta\cos\vartheta}{\varepsilon r^3},$$

und die induzierten Momente sind

$$\mu_x = \frac{\varepsilon+2}{3}\alpha E_x, \qquad \mu_y = \frac{\varepsilon+2}{3}\alpha E_y\ ^1).$$

(r = Entfernung zwischen Dipol und Zentrum, ϑ = Winkel zwischen Momentrichtung und der Richtung des Entfernungsvektors, siehe Figur.)

1) Diese Formeln tragen durch Hinzunehmen der Faktoren $\frac{1}{\varepsilon}$ und $\frac{\varepsilon+2}{3}$ der Tatsache Rechnung, daß wir die Momente aus der verdünnten Lösung der Dipolmoleküle in einem unpolaren Medium der DK ε bestimmen (Benzol $\varepsilon = 2{,}28$). Vgl. F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. (A) **152**, 171, 1935: Berechnung des Lösungsmitteleffektes.

Tabelle II enthält für die einzelnen Moleküle die zur Berechnung benutzten Werte von r und ϑ ($\mu = 1{,}56$), die daraus folgenden von μ_x und μ_y und schließlich das berechnete Gesamtmoment μ. Beim 1,8-Derivat ist ebenso wie beim 1-Derivat die normale Richtung des $C-Cl$-Moments angenommen worden, d. h. die gegenseitige Einwirkung der beiden Cl-Atome vernachlässigt (zweifaches voneinander unabhängiges Auftreten der beim 1-Derivat berechneten Effektes, siehe Fig. c). Dagegen hätte es keinen Sinn, beim 2,3-Dichloranthrachinon von vornherein von einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden $C-Cl$-Momente abzusehen, was doch die Annahme eines Winkels von 60° zwischen den Momenten von 1,56 bedeuten würde; denn das Moment des dem 2,3-Derivat entsprechenden o-Dichlorbenzols (2,26) weicht von dem durch Vektoraddition (mit einem Winkel von 60°) berechneten Moment von $1{,}56 \cdot \sqrt{3} = 2{,}70$ beträchtlich ab (Orthoeffekt). Wir versuchen die Annahme, daß in dem Benzolring des 2,3-Derivats, der die beiden Cl-Atome in o-Stellung besitzt, dieselben Verhältnisse herrschen wie im o-Dichlorbenzol, berechnen damit den Induktionseffekt auf den Molekülrest und vergleichen das daraus für das 2,3-Derivat berechnete Moment mit dem gemessenen. Den Induktionseffekt im o-Dichlorbenzolmolekül haben Smallwood und Herzfeld[1]) theoretisch behandelt. Wir wollen die Verhältnisse vereinfacht beschreiben durch Annahme eines Winkels von 87,2° zwischen den beiden $C-Cl$-Momenten (1,56), der den experimentellen Wert von 2,26 ergibt. Mit Übertragung dieses Winkels auf das 2,3-Dichloranthrachinon ist der Induktionseffekt der beiden $C-Cl$-Momente auf den Molekülrest in Tabelle II berechnet. Außerdem haben wir noch eine zweite Berechnung ausgeführt, indem wir das Gesamtmoment von 2,26 in der Mitte zwischen den beiden oben angenommenen Punkten lokalisierten ($\vartheta = 0°$).

Der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung, abgesehen von dem 1,8-Derivat, bei dem das um etwa 6 Proz. kleinere gemessene Moment anzeigt, daß die beiden $C-Cl$-Momente sich gegenseitig beeinflussen, was man durch eine entsprechende Valenzspreizung beschreiben könnte. Für das 1-Chlorderivat bedeutet das Ergebnis, daß das resultierende Moment um einen Winkel von 8,3° gegen die normale Valenzrichtung geneigt ist, für das 2-Chlorderivat, daß der Winkel des Moments gegen die Längsachse des Moleküls 27,5° anstatt 30° beträgt. Das Resultat für das 2,3-Derivat rechtfertigt die Annahme, daß in diesem Molekül der die beiden $C-Cl$-Momente in o-Stellung enthaltende Benzolring sich ganz entsprechend dem o-Dichlorbenzol verhält.

Der Erfolg der einfachen Abschätzung des Induktionseffektes ist dadurch verständlich, daß die Entfernungen zwischen dem induzierenden Moment und den der Induktion unterliegenden Atomen im Durchschnitt schon ziemlich groß sind und daher die vereinfachte Annahme des Polarisierbarkeitszentrums schon eine gute Näherung ist. Man braucht die Korrektion, die nur bis zu etwa 10 Proz. ausmacht, nur auf 10 Proz. genau abzuschätzen, um eine Übereinstimmung von 1 Proz. zu erreichen. Dazu ist allerdings die Bestimmung der r-Werte (4,4–5,8 Å) wegen $E \sim \frac{1}{r^3}$ auf etwa 0,15 Å notwendig (abgesehen von der Fehlermöglichkeit in ϑ)[1]). Mit dieser Fehlergrenze scheint die vereinfachte Annahme in unserem Falle die Verhältnisse richtig wiederzugeben.

Von Hampson und Weißberger[2]) wurde in entsprechender Weise die Induktionswirkung bei den Naphthalinderivaten berechnet; bei diesen kleineren Molekülen erhält man nicht in allen Fällen eine gleichgute Übereinstimmung (besonders auffällig die Abweichung beim 1-Chlorderivat, bei dem r am kleinsten ist). Im Vergleich zu unseren Ergebnissen ist von Interesse, daß das Moment des 1,8-Dichlornaphthalins bei Vernachlässigung der $Cl-Cl$-Wechselwirkung $2 \cdot 1{,}56 = 3{,}12$ sein sollte (praktisch kein Induktionseffekt in x-Richtung). Der gemessene Wert von 2,82 liegt um etwa 10 Proz. unterhalb des berechneten, während bei uns das 1,8-Dichloranthrachinon einen um nur 6 Proz. zu kleinen Wert (zufällig ebenfalls 2,82) zeigt, woraus man deutlich die Abnahme der Wechselwirkung mit der gegenseitigen Entfernung der Cl-Atome erkennt. Übertragen wir unsere Berechnungsart für das 2,3-Derivat auf das 2,3-Dichlornaphthalin, so ergibt sich ein Wert 2,53, während 2,55 gemessen ist. Durch den Induktionseffekt erklärt sich also, daß für beide Moleküle das Moment etwa gleich groß und von dem von o-Dichlorbenzol verschieden ist.

Die Anthrachinonderivate (dgl. Anthracenderivate) sind für diese einfachen Betrachtungen des innermolekularen Induktionseffektes ein optimaler Fall. Die Moleküle sind einfach gebaut, starr und insbesondere genügend groß und

1) H. M. Smallwood und K. F. Herzfeld, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1919, 1930.

1) Die Annahme des Betrages der Entfernung (1,0 Å) zwischen Zentrum und Mittelpunkt des Benzolringes III enthält eine gewisse Willkür, die jedoch durch den Erfolg gerechtfertigt wird, daß sich für alle drei Derivate gleichzeitig Übereinstimmung mit der Rechnung ergibt.

2) G. C. Hampson und A. Weißberger, Journ. Chem. Soc., S. 393, 1936.

trotzdem in unpolaren Flüssigkeiten gerade noch so weit löslich, daß durch sorgfältige Messungen die Momente genau bestimmt werden können.

Von den übrigen gemessenen Momenten ist der für p-Xylylendibromid erhaltene neue Wert (2,04) um denselben Prozentsatz gegen den von o-Dibrombenzol (2,11) erniedrigt wie der von p-Xylylendichlorid (2,17) gegenüber o-Dichlorbenzol (2,26). Von den beiden differierenden Literaturwerten für o-Dibrombenzol haben wir den von Tiganik bestätigt. Die für o-Dichlorbenzol und p-Xylylendichlorid erhaltenen Momente stimmen mit den früher gemessenen gut überein.

Zusammenfassung

Es wurden in verdünnten Lösungen die Dipolmomente der 1-; 2-; 2,3 und 1,8-Chlorderivate des Anthrachinons bestimmt. Die auftretenden Abweichungen von den Werten, die man aus dem *C—Cl*-Moment des Monochlorbenzols nach der Vektoradditionsregel berechnet, lassen sich quantitativ erklären durch die induzierende Wirkung, die das an einem Benzolring befindliche *C—Cl*-moment auf den Molekülrest ausübt. Insbesondere zeigt die Berechnung für das 2,3-Chlorderivat, daß der die beiden *Cl*-Atome tragende Benzolring denselben Orthoeffekt wie das o-Dichlorbenzol hat, obwohl die Momente beider Moleküle verschieden sind.

Im Zusammenhang damit werden die Momente einiger Benzolderivate gemessen, darunter das bisher nicht bekannte Moment des p-Xylylendibromids.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Debye danken wir herzlich für sein förderndes Interesse.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(*Eingegangen 25. März 1939.*)

Einfluß der Molekülform auf die dielektrische Relaxation

Von A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto

I. Problemstellung

Bei der Abschätzung der dielektrischen Relaxationszeit τ eines Dipolmoleküls benutzt man die einfache Vorstellung[1]), daß man die Moleküle in der Flüssigkeit als Kugeln vom Radius a ansehen kann, die bei ihrer Brownschen Rotationsbewegung und ihrer Orientierung im Feld Reibungswiderstand nach dem Stokesschen Gesetz erfahren ($\varrho = 8\pi\,\eta_l\,a^3$ = Reibungsgröße für die Rotation), wobei als Reibungskonstante die makroskopisch gemessene Viskosität angenommen wird. Es ergibt sich daraus die Formel $\tau = \frac{8\pi\eta_l a^3}{2kT}$, in welche außer der Viskosität demnach als Molekülparameter entsprechend dem einfachen Modell nur das Volumen (a^3) eingeht. Die gemessenen Relaxationszeiten von Dipolmolekülen in verdünnten Lösungen[1]) ließen sich durch diese Beziehung (Proportionalität mit η_l und der Molekülgröße, oder zusammengefaßt: Proportionalität mit der Stokesschen Reibungsgröße $\varrho = 8\pi\eta_l a^3$) im allgemeinen gut darstellen; aber es waren schon Andeutungen vorhanden, daß das einfache Bild zu grob ist und man wohl der speziellen Struktur der Moleküle wird Rechnung tragen müssen. Da außerdem auch die Dipol-Dipolwechselwirkung die Relaxationszeit beeinflußt, kommen für eine Untersuchung der Einwirkung der Molekülstruktur nur Messungen an verdünnten Lösungen der Dipole in einer unpolaren Flüssigkeit in Betracht, in welchen die gegenseitige Wechselwirkung der Dipole zu vernachlässigen ist und die deshalb eindeutig vergleichbares Material ergeben.

Ein Einfluß der Teilchenform auf die translatorische Bewegung ist vielfach untersucht worden, neuerdings besonders bei der Sedimentation und Diffusion der mit der Ultrazentrifuge getrennten hochmolekularen Eiweißstoffe. Erwähnt sei nur die Bedeutung der Teilchenform bei der sog. Strömungsdoppelbrechung und bei der Viskosität in kolloidalen Lösungen. Demgegenüber gelangt in einfacher Weise die molekulare Rotationsreibung in Flüssigkeiten nur in der dielektrischen Relaxation direkt zur Beobachtung.

Man wird nun den Einfluß der Abweichung von der Kugelgestalt schon recht gut übersehen, wenn man die Moleküle in nächster Annäherung als Ellipsoide betrachtet. Theoretisch wurde dieser Fall bezüglich der Brownschen Translations- und Rotationsbewegung und der dielektrischen Relaxation von Perrin[2]) behandelt. Das elektrische Feld bringt eine große Variation der Erscheinungen hervor, da es bei Molekülen gleicher Form je nach der Lage des Dipolmoments verschiedene Rotationsachsen auszeichnet, und demnach, wenn man bei gleichgeformten Molekülen die Momente in verschiedene Achsen legen kann, sich die Möglichkeit eröffnet, die Reibungsgrößen für verschiedene Drehungen des Moleküls zu untersuchen.

1) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

1) G. Martin, Physik. Zeitschr. **37**, 665, 1936; W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **38**, 574, 1937.
2) F. Perrin, Journ. Phys. (7) **5**, 497, 1934.

Um uns die Verhältnisse anschaulich zu machen, betrachten wir (Fig. 1) zwei ellipsoidförmige Moleküle, von denen eines (*a*) ein Moment in Richtung der langen Achse besitzt, das andere (*b*) eins senkrecht dazu. Man sieht sofort, daß Molekül *a* bei der Einstellung im elektrischen Feld eine größere Reibung erfährt als *b*. Denn für die elektrische Einstellung sind die Drehungen um die zum Moment senkrechten Achsen maßgebend (siehe Fig. 1), und demnach kommt bei Molekül *a* zweimal der größte wirksame Reibungsdurchmesser zur Geltung, bei Molekül *b* dagegen nur einmal der größte und einmal ein kleinerer. In beiden Fällen wird außerdem die Reibungsgröße von der einer Kugel gleichen Volumens verschieden sein.

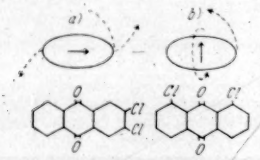


Fig. 1. Drehung von ellipsoidförmigen Molekülen mit verschiedener Lage des Dipols im elektrischen Feld. Beispiele: a) 2,3-Dichloranthrachinon, b) 1,8-Dichloranthrachinon.

Für die experimentelle Prüfung des Effektes waren nun passende Moleküle entsprechend diesen übersichtlichen Fällen auszusuchen. Damit man von einer bestimmten Form der Moleküle sprechen kann, müssen diese möglichst groß und außerdem starr (ohne bewegliche Gruppen) sein, andererseits müssen sie sich in dem unpolaren Lösungsmittel (Benzol) so weit lösen, daß man noch einen gut meßbaren Effekt erhält. Nach diesen Gesichtspunkten wählten wir die 2,3- und 1,8-Chlorderivate des Anthrachinons, die genau den in Fig. 1 betrachteten Fällen entsprechen. Die Löslichkeit in Benzol war zwar gering (etwa $^1/_{15}$ Mol Proz.), wegen der Größe der Moleküle jedoch der dielektrische Effekt trotzdem gerade noch gut meßbar.

Die ersten vorläufigen Messungen, die bereits den erwarteten Einfluß der Molekülform auf die Relaxationszeit ergaben, sind bereits in einer kurzen Notiz[1]) mitgeteilt worden. Auch die danach ausgeführten genaueren Verlustmessungen[2]) konnten, da die Dipolmomente der Anthrachinonderivate noch nicht bestimmt waren, nur mit Hilfe der nach der Vektoradditionsregel berechneten Momente ausgewertet werden ($\tau \sim$ Verlust$/\mu^2$), zeigten jedoch schon eine bemerkenswerte Annäherung an die nach der Perrinschen Theorie erwarteten Werte. Die inzwischen ausgeführten Momentbestimmungen für die Anthrachinonderivate erlauben nun eine genaue Auswertung und einen quantitativen Vergleich mit der Theorie, den wir im folgenden durchführen wollen. Um weiterhin für alle erdenklichen Fälle einen leichten Vergleich mit der Theorie zu ermöglichen, haben wir die Formeln von Perrin, in welche außer den Achsenlängen des Ellipsoids noch elliptische Integrale als Funktion der Achsenlängen eingehen, so umgeformt, daß sich das Verhältnis der Relaxationszeit des Ellipsoids zu dem der Kugel gleichen Volumens als Funktion der Achsenverhältnisse darstellt, und demnach gültig für alle geometrisch ähnlichen Fälle ist. Mit einer Vereinfachung für die Auswertung der elliptischen Integrale haben wir dann eine Tabelle aufgestellt, aus der für bestimmte Werte der Achsenverhältnisse und für jede Lage des Dipolmomentes das Verhältnis $\tau_{\text{Ellipsoid}} : \tau_{\text{Kugel}}$ zu entnehmen ist. Außerdem wollen wir die Theorie von Perrin in einer solchen Form darstellen, daß sie formal der Debyeschen Ableitung für den Fall der Kugel entspricht.

II. Meßmethode

Die Relaxationszeiten der Dipolmoleküle in der verdünnten Lösung wurden bestimmt durch Messung der Hochfrequenzverluste nach der kalorimetrischen Methode (Bestimmung der Steigung in der an den Flüssigkeitskondensator angesetzten Kapillaren.) Die im Kondensator entwickelte Wärme bei Anlegen einer Hochfrequenzspannung ist bei genügend langen Wellen im wesentlichen proportional der Zahl der aufgelösten Dipolmoleküle, den Quadraten von Dipolmoment, Frequenz und Spannung und proportional der Relaxationszeit. Bei Konstanthalten von ω und E und bei Kenntnis des Dipolmoments können also die Relaxationszeiten verschiedener Moleküle verglichen werden.

Die vorläufigen Messungen wurden mit der Apparatur von Martin und Holzmüller[1]) ausgeführt (Wellenlänge $\lambda = 3{,}62$ m); für die endgültigen stand die Anordnung von Fischer und Frank[2]) zur Verfügung ($\lambda = 4{,}301$ m), die eine erhöhte Genauigkeit lieferte (Meßtemperatur 23,0° C). Für die äußerst verdünnten Lösungen der schwer löslichen Anthrachinonderivate (maximal $^1/_{15}$ Mol Proz.) betrugen die Zunahmen der

1) S. Miyamoto und A. Budó, Physik. Zeitschrift **39**, 587, 1938.
2) E. Fischer, Physik. Zeitschr. **39**, 845, 1938; Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 531, 1938.

1) l. c.
2) Siehe die nachfolgende Arbeit von E. Fischer und F. C. Frank, Physik. Zeitschr. **40**, 345, 1939.

Steiggeschwindigkeiten in der Meßkapillaren ($r = 0{,}2619$ mm) gegenüber dem Lösungsmittel maximal nur etwa 3 mm/min (bei einer Hochfrequenzspitzenspannung von 600 V am Kondensator der Leerkapazität 2,145 cm). Diese konnten auf 0,05 mm/min genau bestimmt werden. Die Ergebnisse wurden dann in Kurven Steiggeschwindigkeit gegen Konzentration dargestellt. Die Steigungen der erhaltenen Geraden (mit einer Genauigkeit von 1—2 Proz. bestimmt) dividiert durch μ^2 sind direkt proportional der Relaxationszeit.

III. Meßergebnisse

Fig. 2 gibt die Messungen an den Anthrachinonderivaten wieder. Die gegen die Konzentration aufgetragenen Werte sind die Differenzen der für die Lösungen erhaltenen Steiggeschwindigkeiten gegen die des Lösungsmittels Benzol, das schon für sich wegen der Verluste im Glas und in den Zuleitungen des Kondensators eine Erwärmung ergibt. Als Vergleichssubstanz ist noch der Anstieg für die Lösung von Orthodichlorbenzol angegeben, bei dem die Meßpunkte bei höheren Konzentrationen (etwa 0,15—1,0 Mol Proz., außerhalb der Figur) liegen. Man sieht bereits, daß von den beiden gleichgroßen Anthrachinonmolekülen das 2,3-Derivat einen größeren Verlust erzeugt als das 1,8-Derivat, obwohl es ein kleineres Moment besitzt. Das Verhältnis der Steigungen der Geraden ist 1,17 : 1, das von 2,3-Dichloranthrachinon zu o-Dichlorbenzol 5,72 : 1.

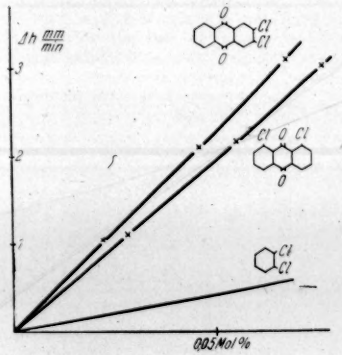


Fig. 2. Dielektrische Verluste der verdünnten Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die für die Berechnung der Relaxationszeiten benötigten Momentwerte wurden nun bestimmt[1]) zu

2,52 für 2,3-Dichloranthrachinon
2,82 „ 1,8 „
2,26 „ o-Dichlorbenzol.

Damit erhält man durch Division der Steigungen (Verluste) durch das jeweilige μ^2 als Verhältniswerte der Relaxationszeiten

$$\tau_{2,3} : \tau_{1,8} = 1{,}46$$
$$\tau_{2,3} : \tau_0 = 4{,}60$$
$$\tau_{1,8} : \tau_0 = 3{,}15\ ^2).$$

Die Genauigkeit dieser Relativwerte ist 2 Proz., wenn man etwaige Fehler bei der Momentbestimmung außer acht läßt. Sie ist also annähernd so gut wie die der Bestimmung der absoluten Werte der Momente. Das Verhältnis $\tau_{2,3} : \tau_{1,8}$ ist also entsprechend der Erwartung deutlich verschieden von 1,0, dem nach der einfachen Vorstellung maßgebenden Volumverhältnis, und auch die Werte von $\tau_{2,3} : \tau_0$ und $\tau_{1,8} : \tau_0$ sind größer als dem Verhältnis der Molekülvolumina (etwa 2 : 1) entspricht[3]). Für eine quantitative Diskussion müssen wir nun die Theorie von Perrin heranziehen.

IV. Berechnung der theoretischen Relaxationszeiten

Die Perrinsche Theorie liefert für das mittlere Dipolmoment eines ellipsoidförmigen Moleküls in einem hochfrequenten elektrischen Wechselfelde mit der Feldstärke $F_0 e^{i\omega t}$ den Ausdruck:

$$\bar{m} = \frac{F_0 e^{i\omega t}}{3kT}\left[\frac{\mu_a^2}{1+i\omega\tau_a} + \frac{\mu_b^2}{1+i\omega\tau_b} + \frac{\mu_c^2}{1+i\omega\tau_c}\right] \qquad \text{(a)}$$

In dieser Formel bedeuten μ_a, μ_b, μ_c die Komponenten des Dipolmomentes des Moleküls in den Richtungen der Hauptachsen des Ellipsoids; τ_a, τ_b, τ_c sind Relaxationszeiten, die mit den Reibungskoeffizienten ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c für die Drehungen des Moleküls um die Achsen a, b, c

1) E. Fischer und F. Rogowski, Physik. Zeitschr. 40, 331, 1939.
2) Die früher angegebenen Werte auf Grund der nach der Vektoradditionsregel berechneten Momente waren 1,56, 5,7 und 3,6.
3) Die Wahl von o-Dichlorbenzol als Vergleichssubstanz geschah außerdem im Hinblick auf eine an ihm noch auszuführende genaue Bestimmung der absoluten Größe der Relaxationszeit. Nach vorläufigen Versuchen ergibt sich τ_0 bei $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ sec.

durch die Gleichungen

$$\frac{2}{\varrho_{bc}} = \frac{1}{\varrho_b} + \frac{1}{\varrho_c}, \qquad \frac{2}{\varrho_{ac}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_c},$$

$$\frac{2}{\varrho_{ab}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_b},$$

$$\tau_a = \frac{\varrho_{bc}}{2kT}, \qquad \tau_b = \frac{\varrho_{ac}}{2kT}, \qquad \tau_c = \frac{\varrho_{ab}}{2kT}$$

zusammenhängen. Die Reibungskoeffizienten berechnen sich nach der Hydrodynamik aus der Viskosität η der Flüssigkeit und den Halbachsenlängen a, b, c des Ellipsoids folgendermaßen:

$$\varrho_a = \frac{16\pi\eta}{3}\,\frac{b^2+c^2}{b^2Q+c^2R}, \qquad \varrho_b = \frac{16\pi\eta}{3}\,\frac{c^2+a^2}{c^2R+a^2P},$$

$$\varrho_c = \frac{16\pi\eta}{3}\,\frac{a^2+b^2}{a^2P+b^2Q}$$

mit

$$P = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)\sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}},$$

$$Q = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)\sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}},$$

$$R = \int_0^\infty \frac{ds}{(c^2+s)\sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}}.$$

(Bei der Auswertung dieser elliptischen Integrale benutzt man das Integral

$$S = \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}}$$

und die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} P+Q+R &= \frac{2}{abc} \\ a^2P+b^2Q+c^2R &= S. \end{aligned}\right\} \quad \text{(b)}$$

Dann braucht man außer S nur eines der Integrale P, Q, R zu kennen.)

Um von der Auswirkung der Molekülgestalt auf die Relaxationszeiten einen möglichst allgemeingültigen Aufschluß zu erhalten, benutzen wir die obigen Formeln nicht unmittelbar in der angegebenen Form, sondern beschäftigen uns mit der Frage, wie sich die Relaxationszeiten τ_a, τ_b, τ_c eines Ellipsoids zur Relaxationszeit τ_0 einer Kugel gleichen Volumens verhalten. Diese Verhältnisse sind für die Molekülform charakteristisch und hängen, wie die Rechnung zeigt, nur von den Achsenverhältnissen des Ellipsoids, also nur von zwei Parametern ab. (Unabhängigkeit von der absoluten Größe.)

Da $\tau_0 = \frac{4\pi\eta abc}{kT}$ ist, handelt es sich um die Berechnung der Verhältnisse

$$\frac{\tau_a}{\tau_0} = \frac{1}{4\pi\eta abc\left(\frac{1}{\varrho_b}+\frac{1}{\varrho_c}\right)} = \frac{4}{3abc}\cdot\frac{1}{\frac{a^2P+c^2R}{a^2+c^2}+\frac{a^2P+b^2Q}{a^2+b^2}}, \qquad \frac{\tau_b}{\tau_0} = \cdots, \qquad \frac{\tau_c}{\tau_0} = \cdots.$$

Wir wählen die Bezeichnung der Halbachsen so, daß $a \geqq b \geqq c$ sei und setzen $\lambda_1 = \frac{b}{a}$, $\lambda_2 = \frac{c}{a}$, wobei also $\lambda_2 \leqq \lambda_1 \leqq 1$ ist. Führen wir anstatt P, Q, R, S die Größen $\bar{P}, \bar{Q}, \bar{R}, \bar{S}$ auf Grund der Gleichungen

$$\bar{P} = abcP, \quad \bar{Q} = abcQ, \quad \bar{R} = abcR, \quad S = \frac{bc}{a}\bar{S}$$

ein, so lassen sich diese Größen, zwischen denen die Beziehungen

$$\bar{P}+\bar{Q}+\bar{R} = 2; \qquad \bar{P}+\lambda_1^2\bar{Q}+\lambda_2^2\bar{R} = \bar{S}$$

gelten, als Funktionen von λ_1, λ_2 darstellen. Wir schreiben nur $\bar{R}$ und $\bar{S}$ auf:

$$\left.\begin{aligned} \bar{R} &= \lambda_1\lambda_2\int_0^\infty \frac{ds}{(\lambda_2^2+s)\sqrt{(1+s)(\lambda_1^2+s)(\lambda_2^2+s)}} \\ \bar{S} &= \lambda_1\lambda_2\int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(1+s)(\lambda_1^2+s)(\lambda_2^2+s)}}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(c)}$$

Mit diesen Bezeichnungen lauten die Ausdrücke für die gesuchten Verhältnisse:

$$\frac{\tau_a}{\tau_0} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{P}+\lambda_1^2\bar{Q}}{1+\lambda_1^2}+\dfrac{\bar{P}+\lambda_2^2\bar{R}}{1+\lambda_2^2}} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{S}-\lambda_2^2\bar{R}}{1+\lambda_1^2}+\dfrac{\bar{S}+\lambda_1^2(1-\lambda_2^2)\bar{R}-2\lambda_1^2}{(1-\lambda_1^2)(1+\lambda_2^2)}}$$

$$\frac{\tau_b}{\tau_0} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{P}+\lambda_1^2\bar{Q}}{1+\lambda_1^2}+\dfrac{\lambda_1^2\bar{Q}+\lambda_2^2\bar{R}}{\lambda_1^2+\lambda_2^2}} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{S}-\lambda_2^2\bar{R}}{1+\lambda_1^2}+\dfrac{2\lambda_1^2-(\lambda_1^2-\lambda_2^2)\bar{R}-\lambda_1^2\bar{S}}{(1-\lambda_1^2)(\lambda_1^2+\lambda_2^2)}}$$

$$\frac{\tau_c}{\tau_0} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{P}+\lambda_2^2\bar{R}}{1+\lambda_2^2}+\dfrac{\lambda_1^2\bar{Q}+\lambda_2^2\bar{R}}{\lambda_1^2+\lambda_2^2}} = \frac{4}{3}\,\frac{1}{\dfrac{\bar{S}+\lambda_1^2(1-\lambda_2^2)\bar{R}-2\lambda_1^2}{(1-\lambda_1^2)(1+\lambda_2^2)}+\dfrac{2\lambda_1^2-(\lambda_1^2-\lambda_2^2)\bar{R}-\lambda_1^2\bar{S}}{(1-\lambda_1^2)(\lambda_1^2+\lambda_2^2)}}$$

Verhältniswerte der Relaxationszeiten τ_a, τ_b, τ_c eines ellipsoidförmigen Moleküls zu der τ_0 eines kugelförmigen Moleküls gleichen Volumens als Funktion der Achsenverhältnisse

$$\lambda_1 = \frac{b}{a}, \quad \lambda_2 = \frac{c}{a} \quad (\lambda_2 \leqq \lambda_1 \leqq 1)$$

λ_1 / λ_2	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
	∞	∞	—	—	—	—	—	—	—	—	∞
0	1,33	∞	—	—	—	—	—	—	—	—	∞
	1,33	∞	—	—	—	—	—	—	—	—	∞
	—	13,37	8,01	6,24	5,40	4,95	4,71	4,58	4,54	4,53	4,53
0,1	—	1,29	1,53	1,97	2,36	2,73	3,09	3,43	3,79	4,16	4,53
	—	1,29	1,55	2,02	2,46	2,86	3,22	3,55	3,83	4,08	4,31
	—	—	4,64	3,55	3,03	2,76	2,59	2,50	2,47	2,44	2,44
0,2	—	—	1,23	1,27	1,40	1,56	1,72	1,88	2,04	2,24	2,44
	—	—	1,23	1,29	1,43	1,58	1,74	1,88	2,01	2,12	2,24
	—	—	—	2,07	2,26	2,03	1,90	1,83	1,78	1,76	1,76
0,3	—	—	—	1,16	1,16	1,22	1,30	1,40	1,52	1,64	1,76
	—	—	—	1,16	1,17	1,23	1,30	1,38	1,45	1,52	1,59
	—	—	—	—	1,89	1,69	1,57	1,50	1,45	1,44	1,43
0,4	—	—	—	—	1,10	1,10	1,13	1,19	1,27	1,35	1,43
	—	—	—	—	1,10	1,10	1,12	1,16	1,21	1,25	1,29
	—	—	—	—	—	1,50	1,39	1,33	1,29	1,27	1,26
0,5	—	—	—	—	—	1,05	1,05	1,08	1,13	1,19	1,26
	—	—	—	—	—	1,05	1,05	1,06	1,08	1,10	1,13
	—	—	—	—	—	—	1,29	1,22	1,18	1,17	1,16
0,6	—	—	—	—	—	—	1,02	1,03	1,05	1,09	1,16
	—	—	—	—	—	—	1,02	1,02	1,02	1,03	1,05
	—	—	—	—	—	—	—	1,16	1,12	1,10	1,09
0,7	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,01	1,04	1,09
	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,00	1,00	1,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	1,08	1,06	1,04
0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,02	1,04
	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,00	1,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,03	1,01
0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,01
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	1,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00

[Rechts stehen die fraglichen Verhältnisse mittels $\bar{R}$ und $\bar{S}$ ausgedrückt, also nach Elimination von $\bar{P}$ und $\bar{Q}$ aus den Gleichungen (b)][1]).

Zur numerischen Auswertung müssen wir noch $\bar{S}$ und $\bar{R}$ berechnen. Das Integral in S:

$$I_s = \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(1+s)\,(\lambda_1^2+s)\,(\lambda_2^2+s)}}$$

läßt sich auf eine Normalform des elliptischen Integrals erster Gattung bringen:

$$I_s = \frac{2}{u+v}\int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}\,\sqrt{1-\left(\frac{u-v}{u+v}\right)^2 t^2}} - \frac{uv-\lambda_2^2}{uv+\lambda_2^2}$$

$\left(u=\sqrt{1-\lambda_2^2},\ v=\sqrt{\lambda_1^2-\lambda_2^2}\right)$ und ist so aus Tabellen zu entnehmen. Die Werte von $\bar{R}$ berechnet man am einfachsten mit Hilfe einer numerischen Differentiation, da man aus (c) ersieht, daß $\bar{R} = -\lambda_1 \frac{dI_s}{d\lambda_2}$ ist.

Wir haben die Verhältnisse $\frac{\tau_a}{\tau_0}, \frac{\tau_b}{\tau_0}, \frac{\tau_c}{\tau_0}$ (in dieser Reihenfolge) als Funktionen der Achsenverhältnisse λ_1, λ_2 in der umstehenden Tabelle zusammengestellt. Die absoluten Werte können daraus durch Multiplikation mit $\tau_0 = \frac{4\pi\eta abc}{kT}$ gewonnen werden. Die Werte in der obersten Zeile sind natürlich als Grenzwerte aufzufassen. Endliche Grenzwerte ergeben sich nur für $\frac{\tau_b}{\tau_0}$ und $\frac{\tau_c}{\tau_0}$, wenn $\lambda_1 = \frac{b}{a}$ und $\lambda_2 = \frac{c}{a}$ gleichzeitig gegen Null gehen.

Die Tabelle liefert also für jede Molekülform, die man durch ein Ellipsoid annähern kann, und für jede Richtung des Momentes im Molekül unmittelbar das Verhältnis der (ev. drei) Relaxationszeiten zu denjenigen von Kugeln gleichen Volumens. Interpolation ist mit einer für die praktische Anwendung weitaus genügenden Genauigkeit möglich.

V. Diskussion der Resultate im Vergleich mit der Theorie

Zum quantitativen Vergleich der Meßresultate mit der Theorie müssen wir über die Dimensionen unserer Moleküle irgendeine Voraussetzung machen. Es schien uns am einfachsten, zu diesem Zweck die Bindungsradien der Atome heranzuziehen[1]), die aus röntgenspektroskopischen Messungen bekannt sind. Mit diesen Radien wurden die größten Ausdehnungen der betreffenden Moleküle in drei zueinander senkrechten Richtungen berechnet und als Achsenlängen $2a$, $2b$, $2c$ eines Ellipsoids aufgefaßt. Es ergaben sich für die Halbachsen a, b, c die Werte (in Å):

2,3-Dichloranthrachinon

5,45; 3,3; 1,0 d. h. $\lambda_1 = 0{,}61$, $\lambda_2 = 0{,}18$,

1,8-Dichloranthrachinon

4,8; 3,7; 1,0 d. h. $\lambda_1 = 0{,}77$, $\lambda_2 = 0{,}21$,

o-Dichlorbenzol

3,0; 2,7; 1,0 d. h. $\lambda_1 = 0{,}90$, $\lambda_2 = 0{,}33$.

Da das Dipolmoment bei jedem der drei Moleküle in der Richtung einer Hauptachse liegt, kommt im Ausdruck des mittleren Moments (Gleichung a) jeweils nur eine Relaxationszeit vor, und zwar nach unserer Bezeichnung bei 2,3-Dichloranthrachinon τ_a, bei 1,8 τ_b und bei Orthodichlorbenzol wieder τ_a. Diese seien der Reihe nach mit τ_{23}, τ_{18}, τ_{oB} bezeichnet. Berechnen wir mittels der Tabelle und Interpolation die Verhältnisse $\tau_{23}^0 : \tau_{23}^\circ$, $\tau_{18}^0 : \tau_{18}^\circ$, $\tau_{oB}^0 : \tau_{oB}^\circ$ (τ° für Kugel

1. $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, also $b = c < a$

$$\frac{\tau_a}{\tau_0} = \frac{2}{3}\,\frac{1-\lambda^4}{(2-\lambda^2)\frac{\lambda^2}{\sqrt{1-\lambda^2}}\log\frac{1+\sqrt{1-\lambda^2}}{\lambda} - \lambda^2}$$

$$\frac{\tau_b}{\tau_0} = \frac{\tau_c}{\tau_0} = \frac{4}{3}\,\frac{1-\lambda^4}{(1-2\lambda^2)\frac{\lambda^2}{\sqrt{1-\lambda^2}}\log\frac{1+\sqrt{1-\lambda^2}}{\lambda} + 1}.$$

2. $\lambda_1 = 1$, also $a = b > c$

$$\frac{\tau_a}{\tau_0} = \frac{\tau_b}{\tau_0} = \frac{4}{3}\,\frac{1-\lambda_2^4}{(2-\lambda_2^2)\frac{\lambda_2}{\sqrt{1-\lambda_2^2}}\operatorname{arc\,tg}\frac{\sqrt{1-\lambda_2^2}}{\lambda_2} - \lambda_2^4}$$

$$\frac{\tau_c}{\tau_0} = \frac{2}{3}\,\frac{1-\lambda_2^4}{(1-2\lambda_2^2)\frac{\lambda_2}{\sqrt{1-\lambda_2^2}}\operatorname{arc\,tg}\frac{\sqrt{1-\lambda_2^2}}{\lambda_2} + \lambda_2^4}.$$

1) Die Formeln rechts sind ungültig im Falle $\lambda_1 = 1$, da dann die entsprechende Determinante in den Gleichungen (b) verschwindet. In diesem Falle sowie im Falle $\lambda_1 = \lambda_2$ können diese Verhältnisse durch elementare Funktionen ausgedrückt werden. Die Formeln für diese Fälle hat schon Perrin gegeben (Rotationsellipsoide); der Vollständigkeit halber seien sie aber auch hier mit unseren Bezeichnungen zusammengestellt:

1) Entnommen aus H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934. Wir haben die Werte 0,7 Å bei *C*, 0,6 Å bei *O*, 0,3 Å bei *H* und 1,0 Å bei *Cl* benutzt. Zur Bestimmung der äußeren Begrenzung der Moleküle müßte man eigentlich noch die sogenannten Wirkungsradien der äußeren Atome berücksichtigen. Da dieselben sehr ungenau bekannt sind, haben wir in einer zweiten Berechnung die oben angegebenen Halbachsen je um einen mittleren Betrag von 0,50 Å vergrößert.

gleichen Volumens) und beachten wir, daß $\tau_{23}^0 : \tau_{18}^0 = 1{,}01$; $\tau_{23}^0 : \tau_{0B}^0 = 2{,}22$ (Volumenverhältnisse), so ergeben sich die folgenden Verhältnisse:

$$\tau_{23} : \tau_{18} = 1{,}43$$
$$\tau_{23} : \tau_{0B} = 3{,}75,$$

während experimentell 1,46 bzw. 4,60 gefunden wurde. Mit Berücksichtigung der Wirkungsradien (Bindungsradius + 0,5 Å) berechnen sich die Verhältniswerte zu $\tau_{23} : \tau_{18} = 1{,}36$ und $\tau_{23} : \tau_{0B} = 3{,}12$.

Die Übereinstimmung ist recht gut, bei $\tau_{23} : \tau_{18}$ sicher innerhalb der Fehlergrenze der theoretischen Abschätzung; bei dem in beiden Fällen tiefer liegenden berechneten Wert von $\tau_{23} : \tau_{0B}$ könnte man zunächst vermuten, daß die Ungenauigkeit in der Bestimmung der kleinsten Halbachsen einen großen Einfluß hat. Die Rechnung ergibt jedoch für $\tau_{23} : \tau_{18}$ und $\tau_{23} : \tau_{0B}$ (Bindungsradien), mit $c = 0{,}5$ Å bzw. $c = 1{,}5$ Å berechnet, die Verhältniszahlen 1,41; 3,78 bzw. 1,39; 3,50. Jedenfalls muß man bedenken, daß wegen der relativen Kleinheit des Dichlorbenzolmoleküls die Annäherung der Form desselben durch ein Ellipsoid eine grobere Näherung ist als bei den Anthrachinonmolekülen und daher die Übereinstimmung auch bei dem letzteren Verhältnis als befriedigend angesehen werden kann.

Indem wir stets nur die Verhältniswerte der Relaxationszeiten angeben, haben wir die Frage nach ihrer absoluten Größe nicht in Betracht gezogen. Es ist von Interesse zu sehen, wie weit die Übertragung der makroskopisch gemessenen Viskosität auf die molekulare Reibung berechtigt ist. Für das o-Dichlorbenzolmolekül (Halbachsen aus Bindungsradien, siehe oben) berechnet sich mit $\eta = 0{,}0065$ (23,0° C) die Relaxationszeit für eine Kugel gleichen Volumens nach der Formel $\tau = \frac{4\pi\eta abc}{kT}$ zu $1{,}6 \cdot 10^{-11}$ sec, während bei Berücksichtigung der Molekülform $\tau = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ (Bindungsradien) und $4{,}4 \cdot 10^{-11}$ (Wirkungsradien) folgt. Unsere vorläufige Absolutmessung ergibt für o-Dichlorbenzol $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ (daraus folgen auf Grund der Relativwerte die entsprechenden Absolutgrößen für die übrigen Moleküle). Da der Einfluß der Form auf Grund unserer genauen Relativmessungen sichergestellt ist und daher die Übereinstimmung 1,5–1,6 nur als zufällig erscheint, ist offenbar, daß für die Viskosität in molekularen Dimensionen ein gegenüber dem makroskopisch gemessenen etwas verkleinerter Wert angenommen werden muß.

VI. Anhang: Kurze Ableitung der Perrinschen Formeln

Es sollen hier die Perrinschen Formeln kurz abgeleitet werden nach einer Methode, die der Debyeschen Ableitung für kugelförmige Moleküle ähnlich ist.

Das elektrische Feld F habe die Richtung der Z'-Achse eines raumfesten Koordinatensystems. Die Lage des als Ellipsoid gedachten Moleküls können wir in diesem System charakterisieren durch die drei Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ; die Achsen X, Y, Z sollen dabei stets mit den Hauptachsen $2a$, $2b$, $2c$ des Ellipsoides zusammenfallen, die Komponenten des Dipolmomentes des Moleküls bezüglich dieser Achsen seien μ_a, μ_b, μ_c

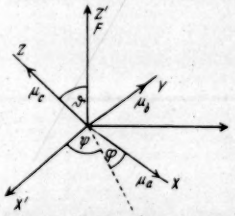


Fig. 3.

(siehe Fig. 3). Die Verteilungsfunktion f, die zur Berechnung des mittleren Momentes nötig ist, ist dann eine Funktion von ϑ, φ und der Zeit. (Gleich hier sei bemerkt, daß eine Abhängigkeit von ψ wegen der Rotationssymmetrie um die Z'-Achse nicht auftritt.) Wir bestimmen die Funktion f, indem wir zu der infolge der Brownschen Rotationsbewegung bewirkten Vermehrung der Molekülzahl in einem Bereiche während eines geeignet gewählten Zeitintervalles δt die vom Felde herrührende Vermehrung addieren und diese Summe der formalen Änderung $\frac{\partial f}{\partial t}\,\delta t\,dV$ gleichsetzen:

$$\Delta N_1 + \Delta N_2 = \frac{\partial f}{\partial t}\,\delta t\,dV. \qquad (1)$$

Für ΔN_1 ergibt sich in bekannter Weise[1]):

$$\Delta N_1 = dV\left[\overline{\Delta_\vartheta}\frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \overline{\Delta_\varphi}\frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{1}{2}\overline{\Delta_\vartheta^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2}\overline{\Delta_\varphi^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \overline{\Delta_\vartheta \Delta_\varphi}\frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta\,\partial \varphi}\right],$$

wo die Größen $\overline{\Delta_\vartheta}, \ldots \overline{\Delta_\vartheta \Delta_\varphi}$ gewisse Mittelwerte bedeuten, die wir später bestimmen werden. Für ΔN_2 erhält man:

$$\Delta N_2 = -\left[\frac{\partial}{\partial \vartheta}(f \sin\vartheta\,\delta\vartheta) + \frac{\partial}{\partial \varphi}(f \sin\vartheta\,\delta\varphi)\right] d\vartheta\, d\psi\, d\varphi,$$

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929; vgl. auch den Artikel von P. Debye und H. Sack im Handbuch der Radiologie VI, 1934, und A. Budó, Physik. Zeitschr. **39**, 706, 1938.

wo $\delta\vartheta$ und $\delta\varphi$ die Winkel bedeuten, um die das Molekül von der richtenden Feldstärke während der Zeit δt gedreht wird. Wir erhalten diese infinitesimalen Winkel folgendermaßen. Bekanntlich nimmt man bei kugelförmigen Molekeln die Beziehung $w = \frac{M}{\varrho}$ zwischen Winkelgeschwindigkeit w, Drehmoment M und Reibungskonstante ϱ als gültig an. Diese Beziehung lautet in unserem Falle, in Komponenten bezüglich der Achsen des Ellipsoids geschrieben

$$w_x = \frac{M_x}{\varrho_a}, \quad w_y = \frac{M_y}{\varrho_b}, \quad w_z = \frac{M_z}{\varrho_c}.$$

Nun ist, wie man auf Grund der Fig. 3 und der Beziehungen $M_x = \mu_b F_z - \mu_c F_y$, usw. leicht sieht:

$$M_x = F(\mu_b \cos\vartheta - \mu_c \sin\vartheta \cos\varphi);$$
$$M_y = -F(\mu_a \cos\vartheta - \mu_c \sin\vartheta \sin\varphi);$$
$$M_z = F \sin\vartheta (\mu_a \cos\varphi - \mu_b \sin\varphi)$$

und mittels der bekannten Beziehungen

$$\delta\vartheta = \dot{\vartheta}\,\delta t = (w_x \cos\varphi - w_y \sin\varphi)\,\delta t$$
$$\delta\varphi = \dot{\varphi}\,\delta t = [w_z - (w_x \sin\varphi + w_y \cos\varphi)\operatorname{ctg}\vartheta]\,\delta t$$

erhält man für die gesuchten Winkeländerungen

$$\left.\begin{aligned}
\delta\vartheta &= F\delta t\left\{\frac{1}{\varrho_a}[\mu_b\cos\vartheta - \mu_c\sin\vartheta\cos\varphi]\cos\varphi + \frac{1}{\varrho_b}[\mu_a\cos\vartheta - \mu_c\sin\vartheta\sin\varphi]\sin\varphi\right\},\\
\delta\varphi &= F\delta t\left\{\frac{\sin\vartheta}{\varrho_c}[\mu_a\cos\varphi - \mu_b\sin\varphi] - \frac{\operatorname{ctg}\vartheta}{\varrho_a}[\mu_b\cos\vartheta - \mu_c\sin\vartheta\cos\varphi]\sin\varphi\right.\\
&\qquad\left. + \frac{\operatorname{ctg}\vartheta}{\varrho_b}[\mu_a\cos\vartheta - \mu_c\sin\vartheta\sin\varphi]\cdot\cos\varphi\right\}.
\end{aligned}\right| \quad (2)$$

Die Gleichung (1) lautet demnach (beachtend, daß $dV = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi\, d\varphi$ ist)

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\overline{\Delta_\vartheta}}{\delta t}\frac{\partial f}{\partial\vartheta} + \frac{\overline{\Delta_\varphi}}{\delta t}\frac{\partial f}{\partial\varphi} + \frac{\overline{\Delta_\vartheta^2}}{2\delta t}\frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta^2} + \frac{\overline{\Delta_\varphi^2}}{2\delta t}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} + \frac{\overline{\Delta_\vartheta\Delta_\varphi}}{\delta t}\frac{\partial^2 f}{\partial\vartheta\,\partial\varphi}\\
- \frac{1}{\sin\vartheta}\left[\frac{\partial}{\partial\vartheta}(f\sin\vartheta\,\delta\vartheta) + \frac{\partial}{\partial\varphi}(f\sin\vartheta\,\delta\varphi)\right].
\end{aligned}\right| \quad (3)$$

in der für $\delta\vartheta$, $\delta\varphi$ die Werte aus der Gleichung (2) zu setzen sind.

Im statischen Falle $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$ muß der Ausdruck

$$f = e^{\frac{F}{kT}(\mu_a \sin\vartheta\sin\varphi + \mu_b \sin\vartheta\cos\varphi + \mu_c\cos\vartheta)}$$

der Gleichung (3) genügen; daraus ergeben sich nach längeren Rechnungen für die Schwankungen die Ausdrücke:

$$\frac{\overline{\Delta_\vartheta}}{\delta t} = kT\operatorname{ctg}\vartheta\left(\frac{\sin^2\varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2\varphi}{\varrho_b}\right);$$

$$\frac{\overline{\Delta_\varphi}}{\delta t} = kT\left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b}\right)(1 + 2\operatorname{ctg}^2\vartheta)\sin\varphi\cos\varphi;$$

$$\frac{\overline{\Delta_\vartheta^2}}{2\delta t} = kT\left(\frac{\cos^2\varphi}{\varrho_a} + \frac{\sin^2\varphi}{\varrho_b}\right);$$

$$\frac{\overline{\Delta_\varphi^2}}{2\delta t} = kT\left[\frac{1}{\varrho_c} + \operatorname{ctg}^2\vartheta\left(\frac{\sin^2\varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2\varphi}{\varrho_b}\right)\right];$$

$$\frac{\overline{\Delta_\vartheta\Delta_\varphi}}{\delta t} = 2kT\left(\frac{1}{\varrho_b} - \frac{1}{\varrho_a}\right)\operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\cos\varphi.$$

Mit diesen Werten ist die Form der Differentialgleichung (3) bestimmt. Zur Lösung macht man den Ansatz:

$$f = 1 + x_a(t)\sin\vartheta\sin\varphi + x_b(t)\sin\vartheta\cos\varphi + x_c(t)\cos\vartheta,$$

wo man x_a, x_b, x_c als kleine Größen von der Ordnung $\frac{\mu F}{kT}$ betrachtet, deren höhere Potenzen zu vernachlässigen sind. Für x_i findet man:

$$\dot{x}_a = -kT\left(\frac{1}{\varrho_b} + \frac{1}{\varrho_c}\right)\left(x_a - \frac{\mu_a F}{kT}\right)$$

und zwei entsprechende Gleichungen. Die Lösungen, wenn F von der Form $F_0 e^{i\omega t}$ ist, lauten:

$$x_a = \frac{1}{1 + i\omega\tau_a}\cdot\frac{\mu_a F_0 e^{i\omega t}}{kT};$$

$$x_b = \frac{1}{1 + i\omega\tau_b}\,\frac{\mu_b F_0 e^{i\omega t}}{kT};$$

$$x_c = \frac{1}{1 + i\omega\tau_c}\,\frac{\mu_c F_0 e^{i\omega t}}{kT},$$

in denen die Relaxationszeiten τ_i durch die Beziehungen definiert sind:

$$\tau_a = \frac{\varrho_{bc}}{2kT}, \quad \tau_b = \frac{\varrho_{ca}}{2kT}, \quad \tau_c = \frac{\varrho_{ab}}{2kT}$$

mit

$$\frac{2}{\varrho_{ab}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_b}; \quad \frac{2}{\varrho_{bc}} = \frac{1}{\varrho_b} + \frac{1}{\varrho_c}; \quad \frac{2}{\varrho_{ca}} = \frac{1}{\varrho_c} + \frac{1}{\varrho_a}.$$

Mit der gefundenen Verteilungsfunktion

$$f = 1 + \frac{F_0 e^{i\omega t}}{kT}\left[\frac{\mu_a}{1+i\omega\tau_a}\sin\vartheta\sin\varphi + \frac{\mu_b}{1+i\omega\tau_b}\sin\vartheta\cos\varphi + \frac{\mu_c}{1+i\omega\tau_c}\cos\vartheta\right]$$

berechnet sich dann das mittlere Moment zu

$$\overline{m} = \frac{F_0 e^{i\omega t}}{3kT}\left[\frac{\mu_a^2}{1+i\omega\tau_a} + \frac{\mu_b^2}{1+i\omega\tau_b} + \frac{\mu_c^2}{1+i\omega\tau_c}\right]$$

in Übereinstimmung mit dem Perrinschen Resultat.

Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchung ist die Abhängigkeit der dielektrischen Relaxationszeit von der Form des Moleküls und der Lage des Dipols. Dazu werden die dielektrischen Verluste verdünnter Lösungen von o-Dichlorbenzol und insbesondere von 1,8- und 2,3-Dichloranthrachinon gemessen, Molekülen, die angenähert Ellipsoidform haben und sich untereinander in der Richtung des Moments in bezug auf die Ellipsoidachsen unterscheiden. Die Ergebnisse lassen sich quantitativ deuten mit Hilfe der von Perrin für diesen Fall abgeleiteten Formeln.

Für die praktische Anwendung wurden die Perrinschen Formeln so umgeformt, daß sich das Verhältnis der Relaxationszeit des Ellipsoids zu der einer Kugel gleichen Volumens als Funktion der Achsenverhältnisse ausdrückt, und eine Interpolationstabelle aufgestellt, aus der für alle möglichen Fälle dieses Relaxationszeitverhältnis zu entnehmen ist. Außerdem wird in einem Anhang die Theorie von Perrin in eine solche Form gebracht, daß sie formal der Debyeschen Ableitung für den Fall der Kugel entspricht.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Debye möchten wir für seine Anregungen und sein freundliches Interesse unseren herzlichen Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 25. März 1939)

Dielektrische Relaxation von Molekülen mit frei drehbaren Dipolgruppen

Von E. Fischer und F. C. Frank

I. Einleitung und Fragestellung

Die Berechnung der dielektrischen Relaxationszeit eines Dipolmoleküls $\left(\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT}\right)$ nach der einfachen Modellvorstellung[1]), die das Molekül der Flüssigkeit als Kugel betrachtet und als Reibungskonstante die makroskopisch gemessene Viskosität einführt, enthält die weitere Annahme, daß das Dipolmoment mit der Molekülkugel fest gekoppelt ist und daher das durch das äußere Feld hervorgerufene Drehmoment das ganze Molekül starr mitdreht. Wenn auch die durch die Beziehung $\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT}$ ausgedrückte Proportionalität mit dem Molekülvolumen und der Viskosität für verdünnte Lösungen von Dipolsubstanzen im allgemeinen noch recht gut erfüllt ist[2]), so wird man bei nicht starren Molekülen charakteristische Abweichungen erwarten, die, wenn man sie quantitativ erfassen und deuten kann, wiederum Rückschlüsse auf den Molekülbau ermöglichen können. Die außerdem noch zu erwartenden Abweichungen auf Grund der Molekülform lassen sich dabei nach den Erfahrungen einer parallel gehenden Untersuchung berücksichtigen.

1) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

2) G. Martin, Physik. Zeitschr. **37**, 665, 1936; W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **38**, 574, 1937.

Die Moleküle mit inneren Rotationsfreiheitsgraden haben von verschiedenen Gesichtspunkten aus in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gefunden. Daß im allgemeinen die um eine einfache *C-C*-Bindung verbundenen Molekülteile um diese Bindung als Achse rotieren, ist bereits aus chemischen Gründen von van't Hoff postuliert worden, und dann durch die Quantentheorie der chemischen Bindung erklärt worden, welche eine rotationssymmetrische Lösung für die Wellenfunktion des Problems ergab. Die Dipolmomente der betreffenden polaren Moleküle ließen sich auf Grund der Annahme der freien Drehbarkeit im Molekül quantitativ erklären. In speziellen Fällen ist die Drehbarkeit durch die Wirkung innermolekularer Kräfte, unter denen die Dipolkräfte eine wichtige Rolle spielen, eingeschränkt[1]), und je nach der Größe des Verhältnisses von innermolekularem Potential und thermischer Energie hat man entweder eine nur behinderte Rotation oder Pendelung um eine ausgezeichnete Stellung, eventuell mit Auftreten von Rotationsisomerie. Viel diskutiert wird neuerdings der Einfluß von inneren Rotationsfreiheitsgraden bei gewissen Umwandlungen im festen Zustand.

Der Einfluß auf die dielektrische Relaxationszeit, den man bei Anwesenheit frei drehbarer polarer Gruppen im Molekül erwartet, sollte nun derart sein, daß dieselbe verkleinert wird entsprechend der Tatsache, daß Molekülteile mit kleinerem Volumen sich z. T. unabhängig vom Molekülganzen einstellen. Als Beispiele betrachten wir *p*-Xylylendichlorid (bzw. -bromid), ein Benzolring, an dem in Parastellung zwei CH_2Cl-Gruppen substituiert sind, deren Momente mit der *C-C*-Bindung einen Winkel bilden, und Benzylchlorid mit nur einer CH_2Cl-Gruppe am Benzolring (Fig. 1). Wegen der großen Entfernung der beiden polaren Gruppen im *p*-Xylylendichlorid ist die Drehbarkeit um die *C-C*-Bindung als Achse praktisch vollkommen frei, was in der hinreichend guten Übereinstimmung des gemessenen Dipolmomentes mit dem unter der Annahme freier Drehbarkeit berechneten zum Ausdruck kommt. Die in Richtung der Drehachse gelegenen Momentkomponenten der beiden CH_2Cl-Gruppen heben sich gegenseitig auf, so daß das Molekül nur ein durch Mittelbildung über alle möglichen Einstellungen der beweglichen Komponenten resultierendes Moment senkrecht zu der Drehachse der Gruppen besitzt. Dagegen ist beim Benzylchlorid außer der beweglichen auch eine feste Momentkomponente (in der *C-C*-Richtung) im Molekül vorhanden.

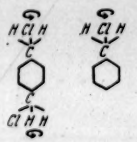


Fig. 1. Moleküle mit frei drehbaren Dipolgruppen. a) p-Xylylendichlorid, b) Benzylchlorid.

Um die Verkleinerung der Relaxationszeit wegen der zum Teil unabhängigen Einstellbarkeit der kleineren Gruppen festzustellen, wurden Moleküle von etwa gleicher Größe wie die Xylylene, aber mit festem Dipol wie *o*-Dichlorbenzol und *o*-Dibrombenzol zum Vergleich herangezogen[1]).

Die Bestimmung bzw. der Vergleich der Relaxationszeiten geschah durch Messung der dielektrischen Verluste der verdünnten Lösungen der Moleküle in Benzol. Nach der Debyeschen Theorie[2]) ist die bei Bestehen eines Hochfrequenzfeldes (Maximalfeldstärke $E_{\text{el.st.}}$, Kreisfrequenz ω) in 1 cm³ Lösung entwickelte Wärme:

$$W = \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{3}\right)^2 \frac{N \varrho_1 \omega^2 \mu^2}{2 M_1 \cdot 3 k T} f_2 \tau \cdot E_{\text{el.st.}}^2 \frac{\text{erg}}{\text{sec}} \quad (1)$$

(ε_1 = Dielektrizitätskonstante, ϱ_1 = Dichte, M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels, f_2 Molenbruch der Dipolsubstanz, τ = Relaxationszeit, μ = Dipolmoment, N, k Loschmidtsche und Boltzmannsche Konstante) für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$, was bei genügend langen Wellen erfüllt ist. Darin sind in der Grenze für große Verdünnungen ϱ_{12}, ε_{12}, $M_{12} = f_1 M_1 + f_2 M_2$ durch die Werte für das reine Lösungsmittel ersetzt worden. Für die gesamte entwickelte Wärme in einem mit der Flüssigkeit gefüllten Kondensator der Leerkapazität $C_{\text{el.st.}}$ bei Anlegen einer Hochfrequenzspannung mit dem Scheitelwert $V_{\text{el.st.}}$ folgt daraus:

$$W = \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{3}\right)^2 2\pi C_{\text{el.st.}} \cdot \frac{N \varrho_1 \omega^2 \mu^2}{M_1 \cdot 3 k T} f_2 \cdot \tau \cdot V_{\text{el.st.}}^2 \frac{\text{erg}}{\text{sec}} \quad (2)$$

Da alle Konstanten bekannt sind, und die Hochfrequenzspannung konstant gehalten werden kann, lassen sich durch Beobachtung der Erwärmung die Relaxationszeiten der verschiedenen aufgelösten Dipolmoleküle vergleichen. Eine Absolutmessung der entwickelten Wärmemenge und der Hochfrequenzspannung ergibt ferner absolute Werte der Relaxationszeiten.

1) Als Beispiel der Fall des Dichloräthans, das besonders eingehend untersucht ist.

1) Eine kurze Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeit war bereits in einem Vortrag auf der Physikertagung in Baden-Baden enthalten; E. Fischer, Physik. Zeitschr. **39**, 845, 1938; Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 531, 1938.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.

Bezüglich der experimentellen Methodik bestand die Aufgabe, die kalorimetrische Messung der dielektrischen Verluste so zu verbessern, daß auch bei sehr verdünnten Lösungen die kleinen Verluste mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten.

II. Die Apparatur

Fig. 2 zeigt das Schema der experimentellen Anordnung: den Sender S, den Zwischenkreis Z, durch den die Oberschwingungen abgehalten werden, den Meßkreis M, enthaltend den Flüssigkeitskondensator mit der angesetzten Steigkapillaren zur Messung der Erwärmung und einen Abstimmkondensator, das Röhrenvoltmeter V.

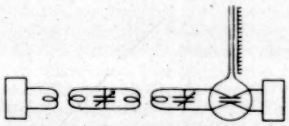


Fig. 2. Schema der Apparatur.

Den Sender bildeten zwei Telefunkenröhren RS 276 in Gegentaktschaltung. Er lieferte im Wellengebiet von etwa 4,3–7 m eine Hochfrequenzleistung von 70–100 Watt. Die Messungen wurden durchweg bei $\lambda = 4{,}301$ m ($V = 69{,}75\,MHz$) ausgeführt. Schon bei sehr loser Kopplung zum Zwischenkreis und zum Meßkreis erhielt man Hochfrequenzspannungen an den Platten des Flüssigkeitskondensators von 600 Volt, was gegenüber der früher benutzten Anordnung von Martin und Holzmüller (200 V)[1]) eine Vergrößerung der Erwärmungseffekte fast um den Faktor 10 und entsprechend eine Erhöhung der Meßgenauigkeit ergab. Der Zwischenkreis enthielt außer dem Abstimmungskondensator mit Feineinstellung einen Kurzschlußschalter; durch Öffnen desselben wurde die Hochfrequenzenergie dem Meßkreis zugeführt.

Der Flüssigkeitsmeßkondensator war ein Glasgefäß von etwa 85 cm^3 Inhalt mit zwei Kreisplatten aus Platin von 10 mm Radius und 1,5 mm Abstand (Leerkapazität 2,145 cm) und nach dem Vorbild von Holzmüller so gebaut, daß die Hochfrequenzzuleitungen von außen direkt ohne Berührung mit der Flüssigkeit zu den Kondensatorplatten führten und außerdem von jeder Platte eine Extraleitung zum Röhrenvoltmeter abging. Die angeblasene Meßkapillare hatte einen Durchmesser von 0,2619 mm. Ein Füllansatz am Gefäß enthielt als Verschluß einen gewöhnlichen Hahn. Als Schmier- und Dichtungsmittel bewährte sich eine dünne Schicht von Phosphorpentoxyd, die eine Spur Feuchigkeit angenommen hatte und dann durch eine Abdichtung von Vaselin an den Außenrändern des Hahnes isoliert wurde.

Das Gefäß befand sich in einem doppelwandigen Kasten aus Aluminiumblech von den inneren Abmessungen 16 × 11 × 14 cm; die Zwischenräume wurden durch 2 cm Filz ausgefüllt. Dadurch erhielt das Meßgefäß eine gute thermische Isolation, die eine erhebliche Verbesserung gegenüber der früher benutzten Anordnung darstellte. Im Laboratorium sorgte eine Thermostateneinrichtung (bestehend aus Kontaktthermometer, Relais, elektrischer Heizung und Ventilator an der Decke mit 80 cm langen Flügeln) bereits für eine Temperaturkonstanz auf 22,0 ± 0,1°. Die noch vorhandenen kleinen Schwankungen wurden durch die Isolation des Meßgefäßes so stark gedämpft, daß man mit einem Anfangsgang des Flüssigkeitsmeniskus in den Kapillaren von unter 0,5 mm in der Minute arbeitete, den man auf 0,05 mm genau ermitteln konnte, während die gemessenen Hochfrequenzerwärmungen Steigungen in der Größenordnung 30 mm pro min lieferten. Innerhalb des Kastens stellte sich eine konstante Temperatur von etwa 23,0° ein, nachdem die Heizung der Voltmeterröhren 1 Stunde lang eingeschaltet war. An zwei Seitenflächen des Kastens befanden sich Trolitulfenster mit je zwei Durchbohrungen; durch das eine führte eine Paralleldrahtleitung (aus 4 mm dickem Kupferrohr) vom Meßgefäß nach außen über den Abstimmkondensator zur Kopplungsschleife, das andere ließ die möglichst kurz gehaltenen Zuleitungen (ebenfalls 4 mm Kupferrohr) zu den Voltmeterröhren durch, welche sich unmittelbar dahinter in einem angebauten Kasten befanden. Der Abstimmungskondensator wurde so konstruiert, daß zwischen zwei Messingplatten, in Trolitulplatten eingelassen, eine dritte Trolitulplatte hineingedreht werden konnte. Dieser Kondensator ließ sich variieren ohne Änderung der Hochfrequenzsymmetrie der Anordnung, nachdem diese einmal durch zwei dem Kondensator benachbarte Metallplatten festgelegt war. Überhaupt war schon beim Aufbau des Meßkreises durch genaue geometrische Symmetrie eine weitgehende elektrische Symmetrie angestrebt worden.

Die Schaltung des bisher gebräuchlichen Röhrenvoltmeters zur Messung bzw. Kontrolle der Hochfrequenzspannung an den Platten des Meßkondensators zeigt Fig. 3a. Die beiden gleichen Dioden sind durch Verbinden der Kathoden hintereinander geschaltet mit dem Zweck, daß die beiden Anoden, denen die Hochfrequenzspannung zugeführt wird, ein in bezug

[1]) l. c.

auf diesen Verbindungspunkt hochfrequenzsymmetrisches System bilden. Von diesem „Symmetriepunkt" aus wird die halbe Hochfrequenzspitzenspannung gemessen, indem an die Anoden eine so hohe negative Gleichspannung gelegt wird, daß durch die Röhren kein Strom mehr fließt. (Dabei wird praktisch die Gleichspannungszuführung im Hochfrequenzspannungsknoten in der Mitte der Kopplungsspule angelegt und diese Stelle durch einen großen Kondensator hochfrequenzmäßig mit dem Symmetriepunkt S kurzgeschlossen.) Praktisch liegt nun der Punkt S nicht ohne weiteres spannungssymmetrisch in der Mitte zwischen den Anoden wegen kleiner Verschiedenheiten der

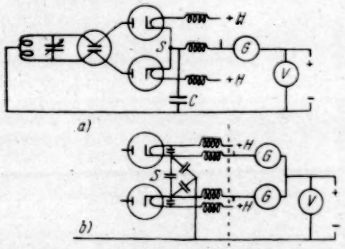


Fig. 3. a) Röhrenvoltmeterschaltung. b) Neue Schaltung mit dauernder Kontrolle der Hochfrequenz-Spannungssymmetrie im Meßkreis.

Dioden und bei nicht genauer Symmetrie des ganzen Meßkreises. Daher hatte man bisher die Symmetrie so geprüft, daß abwechselnd eine der Dioden durch Abschalten der Heizung außer Betrieb gesetzt wurde und der Meßkreis künstlich (durch Nähern von Metallschirmen an eine Platte des Abstimmkondensators) so eingerichtet wurde, daß die Röhren, abwechselnd eingeschaltet, die gleiche Spannung maßen. Wir haben nun festgestellt, daß man durch dieses Verfahren keine richtige Symmetrie herstellen und die Spannung nicht zuverlässig messen kann. Die bei Einschalten beider Röhren gemessene Hochfrequenzspannung war nicht gleich der mit einer Röhre gemessenen, wenn diese, jede für sich allein, die gleiche Spannung anzeigten. Durch das Außerbetriebsetzen einer Röhre wurde eben der Hochfrequenzwiderstand derselben geändert, so daß die Spannungsverteilung über das ganze Röhrenvoltmeter eine andere wurde und daher an der im Betrieb befindlichen Röhre auch eine veränderte Spannung lag und umgekehrt. Wir haben deshalb das Röhrenvoltmeter so eingerichtet, daß es eine gleichzeitige Messung der Spannungen an den verschiedenen Röhren und damit eine dauernde Kontrolle der Symmetrie ermöglichte. Dazu mußten die beiden Röhren gleichstrommäßig getrennt werden durch einen genügend großen Kondensator, der für Hochfrequenz einen Kurzschluß darstellte, und jede ein eigenes Nullinstrument für die Feststellung des Röhrenstromes erhalten. Für den Hochfrequenzkurzschluß nach der negativen Kompensationsspannungszuleitung waren dann zwei Kondensatoren notwendig, so daß die Schaltung die der Fig. 3b war, in welcher jetzt der Kondensator S den Symmetriepunkt darstellt. Man konnte nun im wirklichen Betrieb Symmetrie herstellen derart, daß bei Erhöhen der Kompensationsspannung der Strom beider Röhren gleichzeitig zu Null wurde.

Von dem Röhrenvoltmeter waren die hochfrequenzführenden Teile (Röhren, Kondensator S) und Sperrmittel (Kondensatoren in den Heizzuführungen, Drosseln) möglichst gedrängt zusammengebaut in dem anschließenden Metallkasten, während alle Gleichstromleitungen nach außen führten, und Nullinstrumente, Kompensationsspannungsbatterien und Gleichspannungsvoltmeter sich am Beobachtungsplatz befanden, von dem aus mit Fernrohr die Steigung in der Kapillaren an einer dort angebrachten Präzisionsskala abgelesen wurde. Der Hochfrequenzmeßkreis war auf Grund der ausreichenden Sperrmittel nicht auf Berührung der herausführenden Gleichstromleitungen empfindlich. Als Voltmeterröhren benutzten wir die Spezialdioden SA 1 von Telefunken; ihre Kapazität beträgt etwa 1 pF, der Elektrodenabstand 0,1 mm, so daß die endliche Elektronenlaufzeit für eine absolute Spannungsmessung bei etwa 4 m Wellenlänge noch keine Rolle spielt.

III. Meßverfahren

Bei Anlegen der Hochfrequenzspannung an den mit dem unpolaren Lösungsmittel Benzol gefüllten Meßkondensator stieg die Flüssigkeit in der Kapillaren zunächst mit zunehmender Geschwindigkeit an, weil die im Glas und in den Zuleitungen entstehenden Hochfrequenzverluste erst allmählich die Flüssigkeit erwärmen. Nach etwa $2^1/_2$ Minuten wurde schließlich eine konstante Steiggeschwindigkeit erreicht, der erst von der 5. Minute ab ein allmählicher Geschwindigkeitsabfall um einige Prozent folgte. Gemessen wurde nun für die verdünnten Lösungen die Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegenüber reinem Benzol in dem linearen Teil des Anstiegs (3 min nach dem Einschalten). Dabei wurde die Zeit für feste Strecken, die etwa proportional der jeweiligen Steiggeschwindigkeit gewählt wurden, mit der Stoppuhr gemessen. Bei 600 V Spitzenspannung an den Platten des Meßkondensators

betrug die Steigung bei reinem Benzol etwa 27 mm/min, die Zunahme für die Lösungen je nach der Konzentration bis zu 10 mm. Vor Beginn der Messung wurde der Gang des Flüssigkeitsmeniskus mehrere Minuten lang beobachtet und nur gemessen, wenn derselbe konstant und genügend klein war (unter 0,5 mm/min). Der Anfangsgang wurde dann bei der Messung der Hochfrequenzerwärmung als Korrektion berücksichtigt. Für jede Lösung wurden 10 Messungen ausgeführt, die mit einer Schwankung von unter 1 Proz. übereinstimmten, so daß der Mittelwert auf etwa 0,2 Proz. genau war. Das bedeutete für eine Zunahme der Steiggeschwindigkeit von nur 1 mm/min für eine äußerst verdünnte Lösung (0,13 Mol Proz. o-Dichlorbenzol) noch eine Genauigkeit von 3 Proz.

Die hohe Genauigkeit ist, wie schon vorher erwähnt, den besonderen Verbesserungen der Meßanordnung zu verdanken: starke Senderleistung (daher hohe Spannung und große Effekte), gute thermische Isolation des Meßgefäßes (geringer Anfangsgang, nicht merkliche thermische Schwankungen) und zuverlässige Kontrolle der Hochfrequenzspannung und deren Symmetrie im Meßkreis.

Der von den aufgelösten Dipolmolekülen herrührende Hochfrequenzverlust ist proportional der Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegenüber dem Lösungsmittel, wenn

1. der abgezogene Nulleffekt, herrührend von den Verlusten im Glas und den Zuleitungen, unabhängig von der Dielektrizitätskonstante der eingefüllten Flüssigkeit ist, und
2. der Ausdehnungsfaktor $\frac{\alpha}{c \cdot \varrho}$ (α = Ausdehnungskoeffizient, c = spezifische Wärme, ϱ = Dichte der Flüssigkeit), der für den Zusammenhang zwischen Wärmemenge und Steigung maßgebend ist, von der Konzentration unabhängig ist.

Bei unpolaren Flüssigkeiten verschiedener Dielektrizitätskonstanten (CCl_4 2,23; C_6H_6 2,28; CS_2 2,64) konnten wir eine erhebliche und eindeutige Abhängigkeit der entwickelten Wärme ($W \sim \frac{c \cdot \varrho}{\alpha} \cdot \Delta h$, Δh = Steiggeschwindigkeit) von der Dielektrizitätskonstante nicht feststellen. Die Konzentrationen unserer Lösungen waren so klein (Dielektrizitätskonstante maximal 2,36 gegen 2,28 von Benzol), daß ein systematischer Fehler von merklicher Größe schon deshalb nicht zu erwarten ist. Ebenfalls konnte eine Änderung des Ausdehnungsfaktors $\frac{\alpha}{c \cdot \varrho}$ mit der Konzentration für die verdünnten Lösungen mit dem unten beschriebenen Heizgefäß nicht festgestellt werden (innerhalb 0,4 Proz).

Für eine Bestimmung der absoluten Größe der Relaxationszeiten braucht man den Absolutwert der Spannung an den Platten des Meßkondensators und eine Umrechnung der Steigwerte in $\frac{\text{cal}}{\text{sec}}$ oder $\frac{\text{erg}}{\text{sec}}$. Ein prinzipieller Fehler bei der Spannungsmessung ist dadurch bedingt, daß die an den Anoden der Voltmeterröhren liegende Spannung nicht genau gleich ist der an dem Meßkondensator liegenden wegen des Spannungsabfalls längs der Zuleitungen. Für den Fehler maßgebend ist im wesentlichen das Verhältnis des induktiven Widerstandes ωL der Zuleitung zu dem kapazitiven der Röhren $\frac{1}{\omega C}$, das genügend klein gegen 1 sein muß. Es besteht also zwischen gemessener und Kondensatorspannung eine Beziehung $V_K = (1 - \omega^2 LC)\, V_m$. Die Zuleitungen zu den Röhren (aus 4 mm Kupferrohr) waren etwa je 10 cm lang und auf einem Teil dieser Länge parallel geführt in einem Abstand von 1,2 cm; hinzurechnen muß man noch die Kathodenzuleitungen in den Röhren und außen (sehr kurz) bis zum Symmetriepunkt (Kondensator S), und ferner muß man noch die gegenseitige Kapazität der beiden Zuleitungen berücksichtigen und die Kapazität der inneren Röhrenleitungen. Schätzt man die Selbstinduktion der Zuführungen auf 150 cm ab, so ergibt sich nach Berücksichtigung aller Faktoren[1]) eine Korrektion von 4 Proz., mit welcher der Absolutwert etwa auf 2 Proz. genau sein dürfte.

Aus der Zunahme der Steiggeschwindigkeit Δh in cm/sec berechnet sich die Verlustwärme zu

$$W = \pi r^2 \cdot \frac{c \cdot \varrho}{\alpha} \cdot \Delta h \, \frac{\text{cal}}{\text{sec}} = 4{,}186\, \pi r^2 \, \frac{c \cdot \varrho}{\alpha} \cdot \Delta h \, \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$$

(r = Radius der Meßkapillaren in cm) unter der Voraussetzung, daß die gesamte in der Flüssigkeit entwickelte Wärme allein die Flüssigkeit erwärmt. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde ein dem Verlustmeßkondensator gleiches Gefäß gebaut mit dem Unterschied, daß zwischen den Platinplatten ein Heizdraht ausgespannt war, so daß diesem Gefäß, das in gleicher Weise in die Apparatur eingebaut wurde, eine bekannte Gleichstromleistung zugeführt und die entsprechende Steigung in der Kapillaren gemessen werden konnte: Vorläufige Versuche mit dieser Anordnung ergaben bei gleichen Meßbedingungen, daß sich nur etwa 50 Proz. der hineingesteckten Leistung in Erwärmung bzw. thermische Ausdehnung der Flüssigkeit umsetzte.

[1]) O. Zinke, Hochfrequenzmeßtechnik, Leipzig 1938.

Die aus (1) und (3) berechneten Werte der Relaxationszeiten sind also noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren[1]). Da es uns bei der Diskussion der in dieser Arbeit gestellten Frage im wesentlichen auf die Verhältniswerte der Relaxationszeiten ankommt, haben wir alle Werte auf o-Dichlorbenzol als Normal bezogen. Auf die Frage der Absolutgröße wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden.

IV. Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 4 gibt die Meßergebnisse für die verschiedenen Dipolsubstanzen in Form von Kurven Zunahme der Steiggeschwindigkeit gegen Kon-

Fig. 4. Dielektrische Verluste von Molekülen mit frei drehbaren Dipolgruppen (a) p-Xylylendichlorid, b) p-Xylylendibromid, c) Benzylchlorid) im Vergleich zu denen von Molekülen mit festem Dipol (d) o-Dichlorbenzol, e) o-Dibrombenzol).

zentration wieder. Die Meßpunkte liegen mit guter Näherung auf geraden Linien; die Steigungen derselben sind ein direktes Maß für den dielektrischen Verlust pro Mol für den Grenzfall unendlicher Verdünnung. In der Tabelle sind die Steigungen, auf o-Dichlorbenzol als Einheit bezogen, in der ersten Spalte angegeben.

Molekül	I Steigung der Geraden (Verlust) relativ	II Dipolmoment	III Relaxationszeit relativ
o-Dichlorbenzol ...	1,0	2,26	τ_0
o-Dibrombenzol ...	1,081	2,11	1,24 τ_0
p-Xylylendichlorid	0,438	2,17	0,475 τ_0
p-Xylylendibromid	0,739	2,04	0,907 τ_0
Benzolchlorid	0,612	1,85	0,915 τ_0

Die zweite Spalte enthält die Dipolmomente der Moleküle, die z. T. neu bestimmt wurden[2]) Durch Division der Verluste durch die Quadrate der Momente erhält man die Verhältniswerte der Relaxationszeiten in Spalte III. Man erkennt:

Die Relaxationszeiten der Xylylenverbindungen, welche frei drehbare Dipolgruppen besitzen, sind kleiner als die der entsprechenden o-Dihalogenbenzole, deren Moleküle etwa gleich groß sind, aber starr mit dem Molekül verbundene Momente haben, und zwar sind die Verhältnisse

$\tau_1 : \tau_0 = 0{,}475$ für die Chlorverbindungen

und

$\tau_1' : \tau_0' = 0{,}731$ für die Bromverbindungen.

Benzylchlorid hat dagegen eine von o-Dichlorbenzol nur wenig verschiedene Relaxationszeit.

Für die quantitative theoretische Diskussion des Effektes besteht nun die Frage, wie die für die Relaxationszeit und den Verlust maßgebende Reibungsgröße $\varrho\left(\tau = \frac{\varrho}{2kT}\right)$ sich für die Moleküle mit den frei drehbaren Gruppen aus den beiden Reibungsgrößen für das Molekülganze und für die drehbare Gruppe zusammengesetzt und ob überhaupt das Verhalten noch durch eine einzige Relaxationszeit beschrieben werden kann. Gleichzeitig mit dieser experimentellen Untersuchung hat nun A. Budó[3]) das Problem theoretisch behandelt. Das Ergebnis der Rechnung läßt sich kurz so beschreiben: Das Molekül habe frei drehbare polare Gruppen mit Drehachsen in der festen Richtung a und festem Winkel zwischen Moment und Drehachse. Die Resultierende aus den Komponenten der festen und drehbaren Momente in dieser Richtung sei μ_a, die Reibungsgröße für die an diesem Moment bewirkte Drehung des ganzen Moleküls sei ϱ_a; die Komponente des festen Moments senkrecht zu der Richtung a sei μ_b, für eine an diesem Moment bewirkte Drehung des Moleküls mit Ausnahme der drehbaren Gruppen sei die Reibungsgröße ϱ_b' (allgemein ungleich ϱ_a angenommen); die Komponenten der beweglichen Momente senkrecht zu a (also die rotierenden Komponenten) seien

1) Als vorläufiger Wert folgt aus unseren Messungen für o-Dichlorbenzol $\tau_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ sec (23°C).

2) E. Fischer und F. Rogowski, Physik. Zeitschrift **40**, 331, 1939. Die Herstellung und Reinigung der Xylylenverbindungen hat Herr Dr. Rogowski im chemischen Laboratorium des Instituts vorgenommen, wozu wir ihm zu herzlichem Dank verpflichtet sind.

3) A. Budó, Physik. Zeitschr. **39**, 706, 1938.

$\mu_1, \mu_{11} \ldots$, ihre Reibungsgrößen $\varrho_1, \varrho_2, \ldots$. Dann erhält man die resultierenden Reibungsgrößen $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_l, \varrho_{11} \ldots$ nach

$$\varrho_a: \quad \frac{2}{\varrho_b} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_b'}, \quad \frac{2}{\varrho_l} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1},$$

$$\frac{2}{\varrho_{11}} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_2}, \quad \ldots$$

und die Relaxationszeiten

$$\tau_a = \frac{\varrho_a}{2kT}, \quad \tau_b = \frac{\varrho_b}{2kT}, \quad \tau_l = \frac{\varrho_l}{2kT}, \quad \ldots,$$

welche mit den entsprechenden Momenten sich zu dem im elektrischen Feld $E e^{i\omega t}$ erzeugten (komplexen) mittleren Moment zusammensetzen

$$\overline{m} = \frac{E e^{i\omega t}}{3kT}\left(\frac{\mu_a^2}{1 + i\omega\tau_a} + \frac{\mu_b^2}{1 + i\omega\tau_b} + \frac{\mu_l^2}{1 + i\omega\tau_l} + \frac{\mu_{11}^2}{1 + i\omega\tau_{11}} + \cdots\right),$$

woraus der dielektrische Verlust bei langen Wellen ($\omega_2\tau^2 \ll 1$) folgt

$$W \sim \omega^2 E^2(\mu_a^2\tau_a + \mu_b^2\tau_b + \mu_l^2\tau_l + \ldots).$$

Bei Xylylendichlorid bzw. -bromid haben wir nun den einfachen Fall, daß $\mu_a = \mu_b = 0$ ist und die beiden Drehgruppen gleichartig sind ($\mu_1 = \mu_{11}$, $\varrho_1 = \varrho_2$, $\tau_1 = \tau_{11}$), so daß $W \sim \omega^2 E^2 \times 2\mu_1^2\tau_1 = \omega^2 E^2 \mu^2 \tau_1$, wobei $\mu = \sqrt{2}\,\mu_1$ das statisch gemessene resultierende Moment des Moleküls ist. Wir erhalten also wiederum nur eine einzige Relaxationszeit $\tau_1 = \frac{\varrho_1}{2kT}$, die durch die beiden Reibungsgrößen ϱ_a und ϱ_1 bestimmt wird, und wegen der harmonischen Mittelbildung

$$\frac{2}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1} \quad \text{und} \quad \varrho_1 < \varrho_a$$

kleiner ist als diejenige für ein entsprechendes starres Molekül $\left(\tau_a = \frac{\varrho_a}{2kT}\right)$.

Unsere Versuche geben nun das Verhältnis von ϱ_1 zu dem Wert ϱ_0 (bzw. ϱ_0') von o-Dichlorbenzol (bzw. o-Dibrombenzol) an anstatt zu dem von ϱ_a desselben Moleküls. Setzen wir ϱ_a angenähert gleich den Reibungsgrößen ϱ_0 (bzw. ϱ_0') der etwa gleichgroßen o-Dihalogenbenzole, so erhalten wir aus den gemessenen Werten $\varrho_1 : \varrho_0 = 0{,}475$ für Chlor- und $\varrho_1' : \varrho_0' = 0{,}731$ für Bromxylylen die Verhältnisse der Reibungsgrößen der drehbaren Gruppen zu denen des Molekülganzen $\left(\text{aus } \frac{2}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}\right)$ zu

$$\varrho_1 : \varrho_a = 0{,}312 \text{ für p-Xylylendichlorid}$$
$$\varrho_1 : \varrho_a = 0{,}576 \text{ für p-Xylylendibromid.}$$

Eine bessere Annäherung an die wirklichen Verhältnisse werden wir erreichen, wenn wir die Verschiedenheit in Größe und Form zwischen den Molekülen des o-Dihalogenbenzols und den Xylylenen berücksichtigen[1]). Dabei betrachten wir die Xylylenmoleküle als Ellipsoide, deren längste Achse in Richtung der Drehachsen liegt (Halbachsen 4,75; 2,4; 1,0 bzw. 4,96; 2,4; 1,14 Å aus den Bindungsradien der Atome) und berechnen die Reibungsgröße ϱ_a für ein Moment senkrecht zur langen Achse entsprechend der Richtung des resultierenden Moments. Es ergeben sich dann im Vergleich zu den o-Dihalogenbenzolen (Halbachsen 3,0; 2,7; 1,0 bzw. 3,2; 2,7; 1,14 Å), deren Momente in der langen Achse liegen, die Verhältnisse der Volumina zu etwa $V_a : V_0 = 1{,}4$ und die der Reibungsgrößen $\varrho_a : \varrho_0 = 1{,}3$[2]). Zu diesen ϱ_a-Werten verhalten sich dann die Reibungsgrößen ϱ_1 der drehbaren Gruppen auf Grund der Messungen ($\varrho_1 = 0{,}475\ \varrho_0$, $\varrho_1' = 0{,}731\ \varrho_0'$) und der Beziehung $\frac{2}{\varrho_1} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}$ wie

$$\varrho_1 : \varrho_a = 0{,}22 \text{ für p-Xylylendichlorid}$$
$$\varrho_1 : \varrho_a = 0{,}39 \text{ für p-Xylylendibromid.}$$

Diese Verhältniswerte entsprechen recht gut den geometrischen Dimensionen. Die Verschiedenheit in der Größe der CH_2Cl- und CH_2Br-Gruppen kommt in den experimentellen Ergebnissen also bereits deutlich zum Ausdruck.

Beim Benzylchlorid haben wir im Gegensatz zu den Xylylenen den Fall, daß die mit dem Molekül starr verbundene Momentkomponente $\mu_a \neq 0$ ist (dagegen ebenfalls $\mu_b = 0$) und sich daher der Verlust bei langen Wellen aus zwei Anteilen mit verschiedenen Relaxationszeiten zusammengesetzt: $W \sim \mu_a^2\tau_a + \mu_1^2\tau_1$ mit

$$\tau_a = \frac{\varrho_a}{2kT} \text{ und } \tau_l = \frac{\varrho_l}{2kT}, \qquad \frac{2}{\varrho_l} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}.$$

Die Verkleinerung durch ϱ_1 wirkt sich also nur auf den zweiten Anteil aus, und daher ist ein

1) Nach der in der Arbeit von A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto, Physik. Zeitschr. **40**, 337, 1939, berechneten Tabelle.

2) Bei Berücksichtigung der Wirkungsradien ergeben sich dieselben in der ersten Dezimalen abgerundeten Werte.

kleinerer Gesamteinfluß von der drehbaren Gruppe zu erwarten als bei den Xylylenen, was durch den experimentellen Befund bestätigt wird. Zur quantitativen theoretischen Diskussion muß man zunächst durch Angabe des Winkels ϑ zwischen C–Cl-Moment und Drehachse das Verhältnis $\mu_1 : \mu_a$ festlegen. Mit $\vartheta = 60°$[1]) hat man $\mu_a = \frac{\mu}{2}$, $\mu_1 = \frac{\mu}{2}\sqrt{3}$ und daher $W \sim \mu^2\left(\frac{\tau_a}{4} + \frac{3}{4}\tau_1\right)$. Beim Benzylchlorid hat man nun wiederum ein größeres τ_a bzw. ϱ_a anzunehmen als bei dem Vergleichsmolekül o-Dichlorbenzol trotz ungefähr gleichen Volumens (Ellipsoidachsen von Benzylchlorid 3,6; 2,4; 1,0 Å); denn das Ellipsoid ist länger gestreckt und das Moment μ_a liegt in der langen Achse. Die Abschätzung bei Berücksichtigung der Form (aus Bindungsradien allein und ebenfalls mit Wirkungsradien) ergibt etwa $\tau_a : \tau_0 = \varrho_a : \varrho_0 = 1{,}3$. Dann drückt sich die experimentell zu $0{,}915\,\varrho_0$ bestimmte resultierende Reibungsgröße durch ϱ_a folgendermaßen aus: $\varrho_{res} = \frac{\varrho_a}{4} + \frac{3}{4}\varrho_1 = 0{,}71\,\varrho_a$. Daraus ergibt sich auf Grund der Beziehung $\frac{2}{\varrho_i} = \frac{1}{\varrho_a} + \frac{1}{\varrho_1}$ das Verhältnis der Reibungsgrößen der Drehgruppe und des Molekülganzen zu $\varrho_1 : \varrho_a = 0{,}44$.

Das Verhältnis der Relaxationszeiten von o-Dibrombenzol und o-Dichlorbenzol berechnet sich auf Grund der kleinen Verschiedenheit in Größe und Form (Ellipsoidachsen siehe oben) zu 1,18, was mit dem experimentellen Wert 1,24 in hinreichend guter Übereinstimmung ist.

In jedem der betrachteten Fälle entsprechen die Verhältniswerte der Relaxationszeiten qualitativ durchaus der Erwartung und überdies findet man eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den auf Grund der Theorie und mit Hilfe einfacher geometrischer Abschätzungen berechneten Werte.

1) C. P. Smyth und W. S. Walls, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 1854, 1932; F. C. Frank, Journ. Chem. Soc., S. 1324, 1936.

V. Zusammenfassung

Es wird der Einfluß des Vorhandenseins frei drehbarer polarer Gruppen auf die Größe der dielektrischen Relaxationszeit der Moleküle experimentell untersucht.

Dazu wurde die Genauigkeit der kalorimetrischen Messung dielektrischer Verluste von verdünnten Lösungen durch Erhöhung der Senderleistung, bessere thermische Isolation und eine Röhrenvoltmeterschaltung, die eine zuverlässige Kontrolle der Hochfrequenzspannung und ihrer Symmetrie im Meßkreis ermöglichte, gegenüber der früher gebrauchten Anordnung erhöht.

Das Ergebnis der Messungen ist, daß die Relaxationszeiten der Moleküle mit frei drehbaren polaren Gruppen (p-Xylylendichlorid, bzw. -bromid, Benzylchlorid) kleiner sind als diejenigen der etwa gleich großen Moleküle mit festem Dipolmoment (o-Dichlor- bzw. -brombenzol), weil die kleineren Drehgruppen sich zum Teil unabhängig vom Molekülganzen einstellen. Der Effekt läßt sich theoretisch diskutieren durch Einführung von zwei Reibungsgrößen, von denen die eine für die Rotation des ganzen Moleküls, die andere für diejenige der Drehgruppe maßgebend ist (nacheiner theoretischen Arbeit von A. Budó). Das aus den Experimenten folgende Verhältnis beider Reibungsgrößen entspricht gut den geometrischen Größen von Molekül und drehbarer Gruppe.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Debye sind wir für seine Anregungen und sein freundliches Interesse, das den Fortschritt der Untersuchung förderte, zu herzlichem Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 25. März 1939)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

M. Bachmann, Tafeln über Abkühlungsvorgänge einfacher Körper. Din A 4. 8 Seiten in Mappe. Mit 3 Abb. im Text u. 3 Tafeln. Berlin 1938. J. Springer. RM 4.80.

Die vorliegenden Kurventafeln gestatten, für die einfachsten Körper (unendlich ausgedehnte Platte, unendlich langer Zylinder, Kugel) bei gegebener Anfangstemperatur (durch den Körper konstant), Raumtemperatur, Leitfähigkeit usw. des Körpers und Wärmeübergangszahl den zeitlichen Verlauf von Oberflächentemperatur und Temperatur in der Mitte zu entnehmen. Der Verlauf im übrigen Körperteil läßt sich auf einfache angegebene Weise mit für technische Zwecke genügender Genauigkeit interpolieren. Als unabhängige Koordinate tritt in den Tafeln eine der Zeit verhältnisgleiche Größe auf, so daß die Bilder einen anschaulichen Eindruck des zeitlichen Verlaufs vermitteln. Ein drittes Kurvenbild liefert noch den zeitlichen Verlauf des Wärmeverlustes.

Ein kurzer Text gibt Einblick in die theoretischen Grundlagen, und ein durchgeführtes Zahlenbeispiel zeigt die praktische Anwendung der Kurventafeln.

Die Neuerscheinung, die eine wertvolle Ergänzung zu dem Buch von Gröber-Erk über die Grundgesetze der Wärmeübertragung bildet, wird wegen ihrer praktischen Gestaltung und der mit ihrer Benutzung verbundenen Zeitersparnis sicher viel Anklang finden. L. Schiller

Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. II, Teil 1. 8. Aufl. Gr.-8°. X und 866 S. Mit 1209 Abb., einem Titelbild und einer farbigen Tafel. Leipzig und Berlin 1938. B. G. Teubner. Geb. RM 26.—.

Während die siebente Auflage (vgl. Physik. Zeitschr. **33**, 672, 1932) gegenüber der sechsten nur geringe Änderungen aufweist, ist die achte wieder etwas mehr umgearbeitet worden. Einige Abschnitte sind erweitert. Für Supraleitung und Elektronenoptik sind besondere Abschnitte neu hinzugekommen. Die Zahl der Abbildungen hat sich um 47 erhöht. Das Sachverzeichnis ist erheblich vermehrt worden. Auch sonst sind an vielen Stellen neue Ergebnisse der Forschung berücksichtigt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, möglichst die Verbindung mit dem täglichen Leben und die Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik aufzuzeigen. Soweit möglich, wurden die DIN-Bezeichnungen verwendet und auch auf die 1940 eintretende Änderung der elektrischen Fundamentalgrößen hingewiesen. Die mathematischen Tabellen sind nun in den ersten Band verlegt worden. Trotz den erwähnten Vermehrungen des Stoffes hat sich der Umfang des Buches durch straffere Fassung der Darstellung um 33 Seiten verringern lassen. Eine Kritik dieses allgemein geschätzten Buches dürfte sich erübrigen.

Möbius

H. Hartmann, Max Planck als Mensch und Denker. Gr.-8°. 190 S. Mit 3 Bildtafeln. Berlin 1938. Karl Siegismund. Geb. RM 6.—.

Im Jahre 1938 konnte Max Planck sein 80. Lebensjahr vollenden. Das vorliegende Buch „Max Planck als Mensch und Denker" dürfen wir als einen Glückwunsch des Verfassers zu diesem Geburtstagsfest auffassen, einen Glückwunsch für den Geburtstägер sowohl als auch für die deutsche Physik, der Max Planck geschenkt wurde.

Es ist sicher schwierig, ein solches Buch zu Lebzeiten des Mannes zu schreiben, der geschildert werden soll. Man muß anerkennen, daß der Verfasser seine Aufgabe mit Geschick und Takt gelöst hat. Die Grundidee ist die, den Mann und sein Werk über den engeren Kreis der Fachgenossen hinaus allen wissenschaftlich Interessierten näherzubringen. Ein besonderer Glücksumstand ist hierbei, daß der Verfasser sowohl für das Persönliche wie das Sachliche aus ersten Quellen schöpfen konnte.

Man darf nicht erwarten, in Hartmanns Darstellung eine Einführung in die Quantentheorie zu finden, die ein tieferes Verständnis ermöglichte. Das ist auch gar nicht der Zweck des Buches. In ihm wird uns vielmehr Planck von den verschiedensten Seiten her beleuchtet, wobei umgekehrt auch wieder seine Vielseitigkeit deutlich hervortritt.

Ein erstes Kapitel „Mensch und Forscher" zeigt seine äußeren Lebensschicksale auf. Ein zweites, „Die Persönlichkeit aus dem Erbe gedeutet", greift zurück bis ins 16. Jahrhundert und läßt die Plancks als eine geistige Familie erkennen, in der die Theologen eine wesentliche Rolle spielen. Auch unser Planck ist ja als Ethiker hervorgetreten! Es folgt „Max Planck, der Deutsche". Wir finden hier Auszüge aus Planckschen Reden, zum Teil aus schwerer Zeit (Düsseldorf 1926), die Plancks tiefgegründete Vaterlandsliebe in helles Licht setzen. Der nächste Abschnitt „Wirken in der Öffentlichkeit" beschäftigt sich u. a. mit Plancks Verdiensten um die Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Sehr wichtig sind hier die in Form eines Rundfunkgesprächs niedergelegten grundsätzlichen Gedanken Plancks über den Sinn der Gesellschaft. Die beiden folgenden Kapitel führen in die Hauptgedanken und die historische Entwicklung von Plancks wissenschaftlicher Arbeit ein, ein weiteres, „Das physikalische Weltbild", führt hinüber zur Philosophie an Hand von Betrachtungen, wie sie Planck insbesondere in späteren Jahren auch weiteren Kreisen zugänglich gemacht hat. Der letzte Teil schließlich, „Physik, Ethik, Religion", führt an die tiefsten Fragen des Lebens und zeigt uns an Hand seiner Schriften Plancks lebenbejahende Religiosität.

Man darf dankbar das Erscheinen dieses Buches begrüßen und ihm weite Verbreitung wünschen.

L. Schiller

H. H. Kritzinger und Fr. Stuhlmann, Artillerie und Ballistik in Stichworten. VI und 394 S. Mit 44 Abb. Berlin 1939. J. Springer. Geb. RM 16,50.

„Mit der Herausgabe dieses artilleristisch-ballistischen Nachschlagewerkes sollen Bemühungen zur Verwirklichung gebracht werden, die seit Jahrzehnten aufgewendet wurden: die gemeinsamen Fragen des Schießwesens, die die Streitkräfte auf der Erde, zur See und in der Luft angehen, in einheitlicher Weise zu behandeln; dem Offizier, Soldaten und Ingenieur scharfe Begriffsbestimmungen aller wichtigen Fachausdrücke vorzulegen, damit nicht mit der Verständigung unnötig Zeit verlorengeht." So lautet der Anfang des Vorwortes dieser von 24 Fachleuten bearbeiteten Schrift, die sich zweifellos nicht nur für den genannten Leserkreis, sondern auch für technische Physiker nützlich erweisen dürfte.

Die einzelnen Artikel geben nicht nur sachgemäße Definitionen, sondern auch kurze und doch verständliche mathematische Ableitungen und Diagramme. Für eine Neuauflage wäre vielleicht die Aufnahme einer Tabelle der Zünd-, Treib- und Sprengstoffe und ihrer chemischen Zusammensetzung, dem Verbrennungsvorgang, Energieumsatz und Wirkungsgrad, dazu der Verlauf der Gasdruckkurve im Rohr zu empfehlen. Weiterhin an Stelle undeutlicher Lichtbilder schematische Schnitte zur Veranschaulichung des Rohrrücklaufes sowie für die Wirkungsweise der Selbstlader und Geschoßzünder. Auch für die Kreiselwirkung der Geschosse wäre ein Vektordiagramm erwünscht.

Das Buch enthält auch eine Menge biographischer Artikel über Ballistiker, Offiziere und Lehrer, von denen einige ohne nennenswerte Leistungen ganz gut wegfallen könnten. Dagegen sucht man vergeblich nach bewährten Konstrukteuren wie Maxim, Nordenfeldt, N. Koch und vor allem Konrad Haußner, dem deutschen Erfinder des

Rohrrücklaufs, durch den die Artillerie eine völlige Umwälzung erfuhr.

Begrüßenswert ist schließlich ein Fachwortverzeichnis in englischer, französischer, italienischer und spanischer Sprache. H. Lorenz

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1937. Gr.-8°. IV u. 150 S. London 1938. His Majesty's Stationary Office. 2s. 6d. Net.

Der neue Bericht der großen englischen physikalisch-technischen Staatsanstalt hat gegenüber früheren sein Kleid vereinfacht und seinen Umfang verringert. Insbesondere fehlt jetzt die Ausstattung mit Kurven und Bildern, welche die früheren Berichte sehr belebt hatten. Trotzdem wird in zwar knappem, aber inhaltreichem Text wieder ein eindrucksvolles Bild von der Jahresarbeit der einzelnen Abteilungen gegeben.

Diese Abteilungen sind: Physikalische Abteilung; elektrische Abteilung; Radioabteilung; meßtechnische Abteilung; Ingenieurabteilung; metallurgische Abteilung; aerodynamische Abteilung; William-Froude-Laboratorium (Wassertank).

Die physikalische Abteilung enthält vier Unterabteilungen: Wärme und allgemeine Physik, Radiologie, Schall, Optik. Aus ihrem Arbeitsprogramm seien ein paar Gebiete genannt: zahlreiche Messungen der Wärmeleitfähigkeit, z. B. von Luft, Ölen, legierten Stählen; Röntgenuntersuchungen im Zusammenhang mit dem Härtungsvorgang; Akustik der Gebäude; Kolorimetrie.

Von den anderen Hauptabteilungen wurden u. a. bearbeitet: photoelektrische Photometrie; Ausbreitung der drahtlosen Wellen und ihre Beziehung zu praktischen Problemen (Funkpeilung); Brechungsexponent der Luft (Feuchtigkeitseinfluß); Beziehung zwischen Strömungswiderstand und Wärmeübergang; metallurgische Untersuchungen von legierten Stählen; Übergang von laminarer in turbulente Strömung; Kavitation an Schiffsschrauben.

Schriftenverzeichnisse und Sachregister vervollständigen den interessanten Tätigkeitsbericht.

L. Schiller

Anton Schwaiger, Der Schutzbereich von Blitzableitern. 116 S. Mit 27 Figuren und 3 Kurventafeln. München und Berlin 1938. R. Oldenbourg. RM 5.—.

Die einleitende historische Schilderung zeigt, wie den grundlegenden Vorschlägen Franklins durch mehr als 100 Jahre kein Fortschritt folgte, auch nicht, nachdem Faraday den Weg zu vollkommener Blitzsicherung angegeben hatte (lückenlose Metallumhüllung). Der erste wesentliche Fortschritt wurde um 1885 gegen starke Widerstände der Bau-, Gas- und Wassertechniker insofern durchgesetzt, als die Notwendigkeit guter Erdung und einer Verbindung mit Gas- und besonders Wasserleitung anerkannt wurde. Ein zweiter Fortschritt lag im bewußten Verzicht auf blanke und scharfe Spitzen der Auffangstangen. Sonst aber blieb es in Richtung zum Himmel bis heute bei kritiklos durchgeführten Kombinationen von Auffangstangen und Schutzleitungen (Dachrinnen, Erdseile u. dgl.). Dies, trotzdem in den letzten 30 Jahren unsere Kenntnisse der meteorologischen und physikalischen Gesetze der Blitzbildung tiefgehend erweitert wurden.

In vorliegender Schrift kommt Schwaiger zu einer den heutigen Kenntnissen über Blitzbildung entsprechenden und doch einfachen Formulierung der Gesetze für das „Einzugsgebiet" und den „Schutzraum" einzelner Auffangstangen und Leitungen. Behandelt wird weiterhin als allein wirtschaftlich tragbarer Ersatz des vollkommenen Faradayschen lückenlos anschließenden metallischen Schutzüberzuges das großmaschige Leitungsnetz mit Fangstangen. Zur Ermittlung der zum Schutze hinreichenden und notwendigen Abmessungen für die Maschenanlage und für die Zahl, Verteilung und Höhe der Fangstangen im Einzelfalle werden einfache, allgemein verständliche Konstruktionsvorschriften gegeben. Diese sind an zahlreichen, praktisch wichtigen Beispielen zu schützender Gebäude erläutert. An den üblichen Blitzschutzvorrichtungen für Hochspannungsleitungen wird eine herbe, zum Teil vernichtende, aber, wie modernstes Belegmaterial über Blitzeinschläge beweist, leider zutreffende Kritik geübt. Auch hier finden sich Vorschläge zu Verbesserungen. Der Schlußabschnitt „Wissenschaftliche Begründungen" stützt sich auf Laboratoriumserfahrungen. Er ist erfreulich kurz gehalten, denn die wertvollsten Erfahrungen liegen in zuverlässigen Beobachtungen von Blitzeinschlägen, wie dies ja auch von Schwaiger betont wird.

Sachliches Interesse veranlaßt mich noch zu folgenden ergänzenden Bemerkungen.

Der in der Schrift hervorgehobene, im übrigen nebensächliche große Unterschied zwischen der berechneten und tatsächlichen Ausdehnung der Blitzeinzugsräume in ihren entfernteren Teilen wird für herabfahrende Blitze durch Seitenverästelung erklärt. Für die, wie ich zuerst nachwies, viel häufigeren herabfahrenden Blitze mit Stromsinn Erde–Himmel kann jedoch noch etwas anderes entscheidend sein. Für solche Blitze beträgt der Radius der die Leitfähigkeit erzeugenden, also bahnöffnenden Kopfbüschel 8–12 m. Solche Blitze bestehen oft aus einer einfachen Aneinanderreihung solcher kurzer Ruckstufen (sichtbar in den Perlschnurblitzen). Ein solcher Blitz kann in 8–12 m Abstand an einer Spitze oder Leitung selbst horizontal vorbeischlagen, sogar weithin, unter nur geringer Ausweitung dieses aus einzelnen Ruckstufen aufgebauten Leitfähigkeitszylinders.

Die klaren Ausführungen der Schrift ermöglichen leicht Anwendungen. Vielleicht enthält aber doch eine baldige zweite Auflage, entsprechend den heutigen Möglichkeiten einer Gemeinschaftsarbeit, einen Abschnitt mit Vorschlägen für einen gemeinsamen Schutz größerer Gebäudekomplexe, ja von ganzen Orten in dichtgedrängter Siedlungsweise.

Max. Toepler

Wilhelm Späth, Physik der mechanischen Werkstoffprüfung. 179 S. Mit 84 Abb. Berlin 1938. Julius Springer. Brosch. RM 12.80, geb. RM 14.60.

Das Buch behandelt die grundsätzliche Beeinflussung der Werkstoffkennwerte durch die verschiedenen Bauarten der statischen Prüfmaschinen, ihrer Kraftmeßvorrichtung und ihres Antriebes. Besonders wird dabei die Elastizitätsgrenze, die obere und untere Streckgrenze und der Fließ-

vorgang besprochen. Die Unterschiede bei der Aufnahme der Belastungsverformungskurven durch „weiche" und „harte" Prüfmaschinen, d. h. solche in stark federnder und in sehr starrer Ausführung, werden ausführlich auseinandergesetzt, wobei von der Anwendung harter Maschinen besondere Aufschlüsse in dem Gebiet der elastischen Verformung erwartet werden. Auch Unstetigkeiten im Belastungsverformungsbild sind in harten Maschinen besser zu erkennen. Die Bedeutung der Eigenfrequenz der Prüfmaschine wird untersucht. In ähnlicher Weise werden die Dauerprüfmaschinen behandelt und auch hier die Unterschiede gezeigt, die sich aus der Verwendung von Maschinen mit konstanter Verformung und solchen mit konstanter Belastung bei Anwendung einer federnden oder starren Bauart ergeben.

Die Dämpfung der Werkstoffe wird ausführlich behandelt. Sie wird als Phasenverschiebung der Verformung gegenüber der Belastung gekennzeichnet und eine Vorrichtung zur Messung dieses Verlustwinkels angegeben. Die beim statischen Versuch gemessenen bleibenden Verformungen werden als Bruchteil der elastischen Verformungen ausgedrückt und der Dämpfung gleichgesetzt. Hieraus und aus den bekannten Verfahren zur Messung der Dämpfung beim Dauerversuch werden Rückschlüsse auf die zweckmäßige Ausführung und Auswertung der Dauerversuche gezogen. Vorgeschlagen wird die Bewertung der Werkstoffe in dem durch einen Schwingungsversuch veränderten Zustand gegenüber der jetzt üblichen Beurteilung nach dem jungfräulichen Zustand.

Aus dem Inhalt des Buches ist leider nicht immer zu erkennen, wieweit die Einzelheiten auf Rechnung beruhen und wieweit sie durch Versuche belegt sind, auch sind die Grenzen der einzelnen Einflüsse größenordnungsmäßig nicht angegeben. Auch hält sich der Verfasser nicht immer an die gebräuchlichen Begriffsfestsetzungen, wodurch einige Unklarheiten entstehen. Alfred Krisch

E. L. E. Wheatcroft, Gaseous Electric Conductors. XI u. 265 S. Mit 140 Abb. Oxford 1938. Clarendon Press. Geb. 21/— net.

Das Buch gehört zu den Oxford Engeneering Science Series, es ist bestimmt in erster Linie für Elektroingenieure und der Verfasser ist selbst physikalisch interessierter Elektroingenieur. Damit ist die Art der Darstellung und die Auswahl des Dargestellten eigentlich schon gekennzeichnet: Anschaulich und in lebendiger Frische ist es geschrieben, gute und zum Teil recht geschickt schematisierte Abbildungen beleben den Text; feinere theoretische Überlegungen, und zwar nicht nur solche mehr mathematischer Art (wie etwa die zur Diffusionstheorie der Säule) vermißt man oft. — Im ersten Teil wird eine Übersicht über die allgemeinen Grundlagen der Gasentladungsphysik gegeben (Kinetische Gastheorie und etwas Atomtheorie, Elektronentheorie der Metalle einschließlich der Grenzflächenvorgänge, Bewegung von Trägern in Gasen); es schließt sich an je ein Abschnitt über den elektrischen Durchschlag, die Glimmentladung, die Bogenentladung und den Funkendurchbruch. Der zweite Teil, der fast die Hälfte des Buches umfaßt, ist der Besprechung der Vorgänge in Gitterröhren (mit und ohne Gasfüllung), der Quecksilbergleichrichter, der Entladungsschalter und der Leuchtröhren gewidmet.

Sachlich ist, was gebracht wird, im wesentlichen in Ordnung, nur ist leider das deutsche Schrifttum arg stiefmütterlich behandelt. Alles in allem: Wir haben unter unseren zusammenfassenden Darstellungen der Gasentladungsphysik und ihrer Anwendungen bessere und auch als Lehrbücher geeignetere, wenn man höhere Anforderungen an Vollständigkeit und Gründlichkeit stellt. Aber zu einer anregenden Orientierung dürfte das Buch recht tauglich sein und der Zauber englischer Darstellungskunst wird dabei seine Wirkung nicht verfehlen. R. Seeliger

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1939

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Übungen im Physikalischen Laboratorium, 4; Praktikum, 2. — **Wieselsberger:** Strömungslehre III, 2 Übungen, 1; Seminar über Fragen der Aerodynamik und Flugtechnik, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten in Aerodynamik und Flugtechnik, tägl. — **Fucks:** Theorie der Wärme, 4. Rechnerische Übung, 1; Elektrodynamik bewegter Körper, 2; Atomistik und Statistik, 2; Physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kirschbaum:** Photographie I, 1, Übungen, 4; Einführung in die Lehre der Röntgenstrahlung, 1. — **Nacken:** Ergänzungen zur Experimentalphysik, 1; Strahlenkunde, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Bergmann:** Experimentalphysik I, 1, Besprechung, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Schuster), 3 und 2, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar (mit Schuster), 2. — **Fues:** Theoretische Physik II: Mechanik der flüssigen und elastischen Körper, 2, Seminar, 2. — **Groß:** Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 2; Schulphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 1; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 1; Methodik des Physikunterrichts, 1; Großtaten deutscher Technik, mit Experimenten und Besichtigungen, 3. — **Schuster:** Technische Anwendungen der Akustik: Raum- und Bauakustik, Tonfilm usw., 2. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 2 Tage; Physikalisches Seminar, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiet der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), 1 g. — **Vieweg:** Technische Physik mit physikalischer Meßkunde: Ausgewählte Abschnitte aus Mechanik (Messung von Zeit, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Druck, Menge usw.) und Elektrizitätslehre (Normalien), 3; Dielektrika, unter besonderer Berücksichtigung der keramischen Isolierstoffe, 1; Übungen in technischer Physik, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Fragen der

technischen Physik, 1. — **Scherzer:** Wellenoptik, 3, Übungen, 2; Einführung in die Methoden der theoretischen Physik, 2; Theoretisch-physikalisches Kolloquium (mit Finkelnburg), 1 g; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Stintzing:** Röntgentechnik I, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum I, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, ganztägig; Röntgenseminar, 2 g; Röntgen-Photographisches Praktikum, 3. — **Finkelnburg:** Atomphysik, I, 2; Einführung in die Probleme der Astrophysik, 1. — **Reutlinger:** Geophysik II: Luftelektrizität, Erdmagnetismus, Polarlicht, 1, Übungen, 1; Übungen in praktischer Geophysik: Baugrundforschung, Lagerstättenforschung, 3; Übungen in mechanischer Schwingungsmeßtechnik, 3; Selbständige Arbeiten in Schwingungsmeßtechnik und Apparatebau, nach Vereinbarung; Apparatebau und Bauelemente der feinmechanischen Konstruktion, 1, Übungen, 1; Kolloquium in Apparatebau, 1 g. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2. — **Mügge:** Grundlagen der Wetterkunde, 1; Allgemeine Klimatologie, 2; Wetterbesprechungen, 2; Synoptisch-aerologische Übungen, 4; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, halbtägig. — **Bramesfeld:** Maschinenzeichnen für Flugmeteorologen, Übungen, 2. —

Universität Erlangen. Gudden: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 4, III: Ausgewählte Abschnitte aus Strömungs- und Schwingungslehre, 2; Übungen im Beobachten und Messen für Anfänger, 4; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger und Rump), 1 g. — **Reiger:** Theoretische Physik: Elektrizität, 4, Optik, 2; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Rump:** Strahlenkunde, 1. — **Zinner:** 14tägiger Lehrgang auf der Remeis-Sternwarte, g. —

Universität Prag. Glaser: Experimentalphysik II, 3; Physikalisches Praktikum, 6; Einführung in die theoretische Physik, 5; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Lucerna:** Allgemeine Geophysik: Klimatologie, $2^1/_2$. —

Technische Hochschule Prag. Glaser: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3. — **Ohme:** Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Grundzüge der theoretischen Physik: Astrophysik, 14tägig, 1. — **Breinl:** Allgemeine Wärmelehre, 2. — **Fuchs:** Meteorologie und Klimatologie, 2, Meteorologisches Praktikum, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. Schmidt: Grundlagen der Physik II: Elektrizitätslehre und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3–6, (für Fortgeschrittene (mit Lenz), 3–6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Lenz), tägl.; Seminar für experimentelle Physik (mit Lenz), 2 g; Physikalisches Kolloquium (mit Glocker, Reiher, Dehlinger, Hönl und Lenz), 14tägig, $1^1/_2$ g. — **Lenz:** Experimentalphysik, 4. — **Kramer:** Einführung in die wissenschaftliche Photographie, 1. — **Dehlinger:** Theoretische Physik II: Thermodynamik und Statistik, 3; Theoretikum in Physik (mit Hönl), 2; Seminar über Atomphysik (mit Hönl), 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Hönl); Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe, Faserstoffe, 2. — **Glocker:** Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, tägl.; Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 1, Übungen, 3. — **Reiher:** Technisch-physikalische Meßmethoden, 2, Übungen, 3; Technisch-physikalische Sondergebiete: Schall- und Schwingungstechnik, 2, Übungen, 3; Wehrphysik, 2, Übungen, 3; Technisch-physikalisches Seminar, Unterstufe, 14tägig, 2 g, Oberstufe, 14tägig, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Institut für Technische Physik, tägl.; Technisch-physikalische Fragen im Bauwesen: Wärmeschutz, Beleuchtung, Heizung und Lüftung, 1. —

NACHRICHTEN

Internationale Tagung für Physik 4.–16. September 1939 in Zürich, veranstaltet anläßlich der Schweizerischen Landesausstellung. Einteilung und Hauptvorträge: Sektion I: Kernphysik: Bohr, Kopenhagen; Chadwick, Liverpool; Euler, Leipzig; Hahn, Berlin; Heisenberg, Leipzig; Joliot, Paris; Millikan, Pasadena; Rasetti, Roma. — Sektion II: Physik des festen Körpers; van Arkel, Leiden; Debye, Berlin; Fowler, Cambridge; de L.-Kronig, Gröningen; Joos, Göttingen; Pauling, Pasadena; Pohl, Göttingen. — Sektion III: Technische Physik: de Boer, Eindhoven; Brillouin, Paris; Brüche, Berlin; Houwink, Amsterdam; Masing, Göttingen; Nitsche, Berlin; Schottky, Berlin. — Sektion IV: Fernsehen: Barthélémy, Montrouge; Blumlein, Hayes; Küpfmüller, Berlin; Möller, Berlin; v. Okolicsanyi, London; Schröter, Berlin; Zworykin, Camden. — Sektion V: Hochfrequenztechnik: Deloraine, Paris; Eckersly, London. Anfragen und Anmeldungen an: Sekretariat der Internationalen Tagung für Physik, Zürich 7 (Schweiz), Gloriastraße 41.

Dozenturen: Der Observator der Landessternwarte in Heidelberg Dr. Alfred Bohrmann für Astronomie an der Universität Tübingen, an der Universität Halle Dr. Helmut Harms für Einführung in die mathematische Behandlung physikalisch-chemischer Probleme.

Ernannt: Der ord. Professor der Technischen Physik an der Universität Jena Staatsrat Dr. Abraham Esau in gleicher Diensteigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin und zum Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt daselbst, der ord. Professor für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule in Dresden Dr. Rudolf Tomaschek in gleicher Diensteigenschaft an der Technischen Hochschule München, der nichtbeamtete a. o. Professor der Chemie an der Universität und Technischen Hochschule Breslau Oberingenieur Dr. Karl Kröger vertretungsweise für die durch Ausscheiden von Professor Dr. Gustav Jantsch freigewordene ord. Professur für Allgemeine und anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie, an der Technischen Hochschule Graz der ord. Professor der Mathematik an der Universität Breslau Dr. Werner Schmeidler in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Herbert Stuart vertretungsweise für die ord. Professur der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Dresden, der Dozent für angewandte Mathematik an der Universität Bonn Dr. Fritz Rehbock vertretungsweise für die ord. Professur für Darstellende Geometrie an der Technischen Hochschule Braunschweig.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. I. Vj. 1939. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany